

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINE MARIANO FERREIRA

NANOCOMPÓSITOS ENTRE MATERIAIS DE CARBONO E
HEXACIANOMETALATOS: PREPARAÇÃO, DEPOSIÇÃO COMO FILMES
FINOS, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS

CURITIBA

2021

CAROLINE MARIANO FERREIRA

NANOCOMPÓSITOS ENTRE MATERIAIS DE CARBONO E
HEXACIANOMETALATOS: PREPARAÇÃO, DEPOSIÇÃO COMO FILMES
FINOS, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F383n

Ferreira, Caroline Mariano

Nanocompósitos entre materiais de carbono e hexacianometalatos: preparação, deposição como filmes finos, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos [recurso eletrônico] / Caroline Mariano Ferreira. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Energia elétrica. 2. Energia solar. 3. Células solares. 4. Grafeno. 5. Nanotubos de carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 621.3121

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAROLINE MARIANO FERREIRA** intitulada: **NANOCOMPÓSITOS ENTRE MATERIAIS DE CARBONO E HEXACIANOMETALATOS: PREPARAÇÃO, DEPOSIÇÃO COMO FILMES FINOS, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**, sob orientação do Prof. Dr. ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Abril de 2021.

ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

HERBERT WINNISCHOFER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*A meus pais, Adriana e Nilton, e a meu
marido, Jesiel, dedico este trabalho com
todo amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Essa é uma das seções da dissertação que venho planejando mentalmente desde o começo do mestrado e, de lá para cá, o número de pessoas a agradecer só aumentou. O ser humano de fato não foi projeto para viver sozinho, funcionamos muito melhor em conjunto. Me faz muito feliz ter contado com a presença e auxílio de tantos, de tantas formas durante este período. Fica aqui registrado meu agradecimento a vida, por ser tão boa.

Ao Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin, a quem sempre admirei desde o primeiro ano da graduação, por lecionar com muita paixão. Sua parte incrível como pesquisador dispensa comentários, mas obrigada por ser também um ótimo professor e ser humano, verdadeiramente preocupado com o aprendizado de seus discentes. Obrigada principalmente por me receber em seu grupo de pesquisa, acreditar em meu trabalho e pela excelente orientação, me dando a oportunidade de crescer imensamente como cientista e como pessoa. Me sinto extremamente orgulhosa por ter meu nome registrado na história do GQM.

À Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki e ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pelas excelentes contribuições durante o exame de qualificação. Ao professor Fábio também por toda orientação e amizade durante os 4 anos de iniciação científica, obrigada por me mostrar o valor e a grandiosidade da química fundamental, e mostrar como é importante estudar “a química pela química”.

À Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman e ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer pelo aceite em avaliar esta dissertação participando da banca de defesa.

A todos os demais professores do DQ-UFPR com quem tive o prazer e a honra de aprender um pouco mais da belíssima ciência que é a química. Agradeço também a meus professores dos ensinamentos fundamental e médio, que forneceram a base de todo o conhecimento necessário para chegar à universidade. Especialmente, ao professor Olindo e a professora Ângela, que me inspiraram a seguir a carreira como química. Ainda, um agradecimento ao Jerson (*in memoriam*), pela amizade, por ensinar filosofia, sociologia e sobre a singularidade e sorte que é a vida como nenhum outro.

A meus pais, Adriana Mariano Ferreira e Nilton Ferreira, por me permitirem e incentivarem sempre, a despeito de todo o restante, a investir na minha educação como vocês gostariam, mas, infelizmente, não puderam fazer. Vocês sempre comemoraram

cada pequena ou grande conquista comigo, e o orgulho nos olhos de vocês sempre me inspirou a fazer e ser cada vez mais e melhor. Obrigada por todo amor, carinho, apoio e cuidado. O caminho que tracei até aqui foi aberto por vocês, e se ao fim dele há uma história de sucesso, também é toda graças a vocês.

A meu marido (e é tão legal escrever isso aqui) Jesiel Rodrigo Barreto. Já somamos 11 anos de uma parceria incrível, que pretendo levar para a vida toda. Estar com você ameniza qualquer dificuldade, tornando horas tenebrosas em horas de alento. Seu abraço e palavras doces como “se tem alguém que é capaz, esse alguém é você” literalmente são o combustível que me impulsiona adiante. Estar ao seu lado torna todo o cotidiano, até o simples dormir e acordar, muito mais bonitos. Obrigada por absolutamente tudo, por ser tão carinhoso, cuidadoso e prestativo, por me amar e me permitir amar você.

A Luthien, nossa gatinha maravilhosa, dona de uma personalidade ímpar e amor incondicional. Muito obrigada minha princesa, por estar comigo todos os dias e por ser a gata mais ronronante do universo.

À toda minha família, em especial a meus avôs e avós (*in memoriam*) e a família do Jesiel, que me recebeu de braços abertos como sua nova integrante.

A todos os amigos do GQM, agradeço pelas valorosas ideias e discussões científicas, políticas, sociais e pela conversa à toa. Estar com vocês torna o ambiente de trabalho um lugar caloroso e aconchegante. Em especial a Ariane e M. Karolina, por formarmos o trio top GQM. Vocês sabem como ninguém todos os percalços que enfrentei ao longo do mestrado, e sempre estiveram lá para me ouvir e apoiar, agradeço de coração a amizade e ajuda de vocês. Karol, não há espaço suficiente aqui para agradecer tudo que você fez e representou para mim nos últimos 2 anos. Você foi uma das grandes responsáveis por essa dissertação ser escrita com êxito. Obrigada pela parceria no trabalho com os nanocompósitos com grafeno, pelas conversas, pelo incentivo e por ser a pessoa maravilhosa que você é.

Aos pós-graduandos bonitos, grupo altamente seletivo, que reúne os quatro pós-graduandos mais lindos da UFPR. Brincadeiras à parte (ou não), obrigada André Ferrarini, Emily Yamagutti Watanabe e Renaldo Marcos da Silva Júnior por toda a amizade, companheirismo e parceria de 2014 até aqui. Nós sempre passamos pelos mesmos dilemas, sofrimentos, alegrias. Estudamos juntos para provas, comemos juntos,

passeamos juntos, cantamos juntos, reclamamos da vida e projetamos a vida juntos. Tudo é mais leve, mais engraçado e mais esperançoso com vocês. Fico contente por poder ter dividido estes momentos com pessoas tão maravilhosas, e com certeza dividiremos ainda muitos mais.

Aos amigos da UFPR, May, Nou, Marcelo, Tiago, Isis, Mateus, Duda, Beatriz, Yane e tantos outros. Os anos de convívio diário com vocês foram absolutamente incríveis, repletos de risadas daquelas do fundo da barriga, momentos memoráveis e histórias que levarei para a vida toda. À Duda, por ser minha companheira inseparável de almoço na grama e pelos kinders e twix nos momentos de tensão, minha irmãzinha mais velha sempre cuidando de mim, amo muito você. A May, minha madrinha científica, confidente, a pessoa com quem diariamente compartilho todos os acontecimentos, sua amizade é uma das coisas que mais valorizo nessa vida.

Obrigada também a todos os meus amigos de fora da UFPR, que fizeram e fazem parte da minha história. Em especial a Maria Claudia Sawasaki, que compartilha a vida comigo desde os 9 anos de idade, juntas passamos toda a infância e adolescência, experienciamos tantos momentos, compartilhamos tantos segredos. Você foi a primeira pessoa a me mostrar o verdadeiro significado de confiança, amizade e companheirismo. Juntas somos a prova de que não há tempo e distância que diminuam o valor e a força da amizade.

Ao Centro de Pesquisas MackGraphe, ao Prof. Dr. Sérgio Humberto Domingues (Foz) e a Jéssica Eliza Fonsaca (Jé) pelas análises de espectroscopia Raman.

À Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman e aos membros do grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE-UFPR), pelas medidas de fotocorrente.

À UFPR, minha casa nos últimos 7 anos, desde o início da graduação. Nossa Universidade é maravilhosa em inúmeros aspectos, representa conhecimento, representa possibilidades, e por isso deve ser sempre valorizada como merece.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Por último, mas absolutamente não menos importante, agradeço ao planeta Terra, motivo da escolha da temática dessa dissertação, por -ainda- estar aqui e nos permitir desfrutar de toda sua grandeza.

“Se em um futuro distante o carvão acabar, a civilização não será contida, pois a vida e a civilização irão continuar enquanto o Sol brilhar!”
(Giacomo Ciamician, 1912)

“Precisamos de uma maneira substancialmente nova de pensar se a humanidade quiser sobreviver”.
(Albert Einstein, 1950)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo preparar e avaliar a potencialidade do uso de nanocompósitos entre materiais de carbono e hexacianometalatos na área de energia, com foco na confecção de uma célula solar sensibilizada por corante operando totalmente em meio aquoso. Foram preparados nanocompósitos ternários entre nanotubos de carbono (NTC), azul da Prússia e dióxido de titânio na forma de filmes finos, utilizando o método interfacial líquido/líquido. A quantidade de NTC utilizada como material de partida foi estudada, com medidas de fotocorrente mostrando que os filmes com maior quantidade de NTC geram maiores correntes, atingindo um valor de $538 \mu\text{A cm}^{-2}$. Foi descrita, ainda, uma metodologia inovadora, simples e altamente reprodutível para a obtenção de nanocompósitos entre óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) e o azul da Prússia e seu análogo de cobre. Estes materiais foram obtidos através da imersão de filmes finos de GO em soluções aquosas dos cátions metálicos Fe^{3+} e Cu^{2+} , seguida de uma reação de redução e posterior crescimento dos hexacianometalatos por via eletroquímica. Os nanocompósitos apresentam potencial para a aplicação em diversos campos como energia, sensores e catálise.

Palavras-chave: Energia. Célula solar sensibilizada por corante. Hexacianometalatos. Óxido de grafeno. Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

This work aims to prepare and evaluate the potential of nanocomposites between carbon nanomaterials and hexacyanometalates in the energy field, focusing on preparing a dye-sensitized solar cell operating entirely in aqueous environment. Ternary nanocomposites were prepared between carbon nanotubes (CNT), Prussian blue and titanium dioxide in the form of thin films, using the liquid/liquid interfacial method. The amount of CNT used as starting material was studied, with photocurrent measurements showing that the films with the highest amount of CNT generate higher currents, reaching a value of $538 \mu\text{A cm}^{-2}$. This work also reports a simple, direct, and easy route to prepare thin films between graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) and two hexacyanometallates. These materials were obtained by immersing thin films of GO in aqueous solutions of the metallic cations Fe^{3+} and Cu^{2+} , followed by a reduction reaction and subsequent electrochemical growth of the Fe- or Cu-hexacyanometallates, presenting potential application in different fields such as energy, sensor, and catalysis.

Keywords: Energy. Dye sensitized solar cell. Hexacyanometallates. Graphene oxide. Carbon nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Gráfico de crescimento populacional mundial do ano 1 d. C. até 2020 em (a) e consumo de eletricidade mundial em terawatts hora (TWh) entre 1990 e 2018 em (b).	23
FIGURA 2 – Destaque das principais fontes utilizadas para a produção mundial de eletricidade em 2018.....	24
FIGURA 3 – Variação da temperatura média no planeta. O gráfico indica uma variação de x °C, indicados pela escala em cores, no período de 2011-2021, quando comparado ao período de 1950 a 1980.....	25
FIGURA 4 – Curva de corrente vs potencial de um dispositivo fotovoltaico, destacando os parâmetros J_{sc} e V_{oc}	28
FIGURA 5 – Esquema da <i>standart test condition</i> massa de ar 1.5.	28
FIGURA 6 – Esquema da estrutura de bandas de um material semiconductor. E_v representa a energia do último nível da banda de valência, E_c a energia do primeiro nível da banda de condução e E_g a energia de <i>gap</i>	29
FIGURA 7 – Recorde de eficiências de conversão confirmadas para diferentes tecnologias fotovoltaicas, traçado de 1976 até o presente.....	31
FIGURA 8 – Esquema de funcionamento de uma DSSC.	33
FIGURA 9 – Complexos de rutênio mais utilizados como camada fotossensibilizante em DSSCs.....	33
FIGURA 10 – (a) Estrutura cristalina do Azul da Prússia ilustrando moléculas de água de coordenação. (b) Estrutura cristalina representativa dos hexacianometalatos, indicando moléculas de água zeolítica nas cavidades. (c) Estrutura cristalina do hexacianoferrato de cobre, com íons sódio presente nas cavidades. Nas Figuras (a) e (c) os átomos em azul representam nitrogênio e cinza carbono. Em (a), em cinza escuro se tem os sítios de Fe^{2+} e em marrom os sítios de Fe^{3+} . Em (c), em roxo átomos de Cu^{2+} e em marrom átomos de Fe^{3+} . Na Figura (b), em vermelho se tem os sítios M, em verde os sítios M', em preto átomos de nitrogênio e em azul escuro átomos de carbono.	37

FIGURA 11 – Esquema de formação do óxido de grafeno reduzido. Inicialmente se tem a obtenção do óxido de grafite a partir do grafite pelo método de Hummers, seguida da exfoliação ao óxido de grafeno e, por fim, da redução ao óxido de grafeno reduzido...	41
FIGURA 12 – Esquemas de folha de grafeno de monocamada, nanotubo de carbono de parede única (SWCNT) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).	42
FIGURA 13 – MWCNT obtidos por Iijima em 1991 em (a). Valor de $\theta = 30^\circ$ (nanotubo armchair) (1), $\theta = 0^\circ$ (nanotubo zigzag) (2) e (c) valor genérico B sendo $0 < \theta < 30^\circ$ (nanotubo quiral) (3) em (b). Representação esquemática da densidade eletrônica de estados de um SWCNT semicondutor (esquerdo) e metálico (direito) e as possíveis transições entre as singularidades de van Hove. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos preenchidos com espécies de ferro sintetizados no GQM em (d).	44
FIGURA 14 – Crescimento de Azul da Prússia em nanotubo de carbono preenchido com ferro.	46
FIGURA 15 – Esquema da formação e deposição dos filmes finos de GO em (a); reação de inserção dos cátions e formação dos filmes GO/Fe^{3+} e GO/Cu^{2+} em (b) e reação de redução e formação dos filmes finos de rGO/Fe e rGO/Cu em (c).	52
FIGURA 16 – Esquema da eletrodeposição para os filmes de AP e CuAAP.	52
FIGURA 17 – Esquema de síntese e deposição de filme fino de nanotubo de carbono e TiO_2 .	54
FIGURA 18 – Esquema do experimento realizado para as medidas de fotocorrente, em que o Sol representa a lâmpada de xenônio, a elipse em cinza representa o filtro AM 1.5 e a cubeta a cela eletroquímica utilizada. O gráfico de fotocorrente pelo tempo indica o perfil esperado para o comportamento da corrente na presença e na ausência de iluminação.	55
FIGURA 19 – Esquema da montagem do dispositivo fotovoltaico.	56
FIGURA 20 – Perfis de voltametria cíclica obtidos em solução $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 7, 50 mV s^{-1} para os diferentes compósitos. São mostrados os 100 ciclos realizados para NTA 5 em (a), detalhe do 1º e 100º ciclos para NTA 5 em (c). Em (b) se tem a densidade de corrente em função do número de ciclos	

para NTA-5. Em (d) são mostrados os 100° ciclos para os compósitos NTA 1, NTA 2, NTA 3, NTA 4 e NTA 5.....	59
FIGURA 21 – Imagem dos filmes de NTC/TiO ₂ em (a) e NTC/TiO ₂ /AP em (b). Da esquerda para a direita se tem os filmes NTA 1, NTA 2, NTA 3, NTA 4 e NTA 5, respectivamente.	61
FIGURA 22 – Espectros UV-Vis dos filmes NTC/TiO ₂ /AP. Comparação dos espectros de NTC, NTC/TiO ₂ e NTC/TiO ₂ /AP em (a). Comparação das amostras de NTC/TiO ₂ /AP nas diferentes proporções de NTC utilizadas em (b).....	62
FIGURA 23 – Espectros Raman comparativos para as amostras controle e compósito NTA 1 em (a); espectro Raman para os cinco compósitos NTA em (b); detalhe da banda dos modos de vibração do ligante C≡N em (c) e espectro representativo de NTA ilustrando o procedimento de deconvolução em (d).....	66
FIGURA 24 – Detalhe das bandas D e G para NTC, NTC/TiO ₂ e NTA 1.	68
FIGURA 25 – Difrátograma e imagem de MEV do TiO ₂ em pó em (a) e (b) e difratograma e imagem de MEV do TiO ₂ depositado na forma de filme fino em (c) e (d), respectivamente.....	68
FIGURA 26 – Células unitárias para o TiO ₂ nas fases cristalinas anatase (a) e rutila (b). As esferas azuis claras e vermelhas representam íons Ti ⁴⁺ e O ²⁻ , respectivamente	69
FIGURA 27 – Ilustração indicando a diferença da deposição do corante em material não poroso e material poroso, em que se nota um recobrimento muito mais expressivo no material poroso.	71
FIGURA 28 – Difrátograma do nanotubo de carbono em forma de pó em (a) e em forma de filme fino em (b). Imagem de MEV de um filme fino de NTC em (c).	72
FIGURA 29 – Difrátograma de raios X do compósito NTC/TiO ₂ e dos compósitos NTA 1 a NTA 5 em a; Detalhe da região de 20 a 30° para a amostra NTA 5, ilustrando o procedimento de deconvolução do pico em 25° em b. Em a, os picos do AP são representados por círculos, os do NTC por estrelas e os do TiO ₂ por triângulos.....	73
FIGURA 30 – Imagens de MEV dos compósitos antes da eletrodeposição em a, d, g, j, m e após a eletrodeposição em b, c (NTA 1), e, f (NTA 2), h, i (NTA 3), k, l (NTA 4), e n, o (NTA 5).	76

FIGURA 31 – Histogramas da distribuição de tamanho dos cubos de azul da Prússia nas amostras dos nanocompósitos NTA 1 a NTA 5, obtidas através das imagens de MEV.	77
FIGURA 32 – Voltametria cíclica dos filmes NTC/TiO ₂ /AP realizada em KCl 0,05 mol L ⁻¹	78
FIGURA 33 – Imagens de MEV em seção transversal para o filme NTA 5. Em (a) se tem a imagem original adquirida, em (b) um destaque em cores indicando as regiões correspondentes ao vidro, ao ITO e ao filme propriamente dito e em (c) uma indicação de como é feita a medida da espessura, indicando linhas que traçam a espessura das camadas de ITO e de filme em conjunto.	79
FIGURA 34 – Detalhe da medida da espessura por seção transversal. Em (a) e (c) se tem as imagens do substrato de ITO e do filme NTA 5, respectivamente. Em (b) e (d) a indicação da marcação para medida da espessura, em nm para o ITO e NTA 5, respectivamente.	80
FIGURA 35 – MEV em seção transversal do compósito NTA 5, ilustrando o crescimento do AP no nanotubo de carbono.	81
FIGURA 36 – Gráficos de Nyquist para: (a) NTC, TiO ₂ , NTC/TiO ₂ e NTA 5 com detalhe para regiões de alta frequência, adquiridos em 0,8V; (b) NTC, TiO ₂ , NTC/TiO ₂ e NTA 5 mostrando regiões de baixa frequência, adquiridos em 0,8V; (c) NTA 5 analisado em diferentes potenciais e (d) NTA 5 analisado em 0,8V com o <i>fit</i> do semicírculo apresentado.	83
FIGURA 37 – Voltamogramas para o filme NTA 5 antes e depois da análise de impedância, obtidos em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s ⁻¹	85
FIGURA 38 – Voltamogramas obtidos em ciclos de claro - com incidência luminosa (ON) e escuro - na ausência de luz (OFF) para diferentes amostras. Voltamogramas dos filmes NTC/TiO ₂ /AP em a, b, c, d, e. Voltamogramas dos brancos NTC (f), NTC/AP (g) e TiO ₂ (h). Voltametria cíclica realizada em 20 mV s ⁻¹ e solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ KCl, 10,0 mmol L ⁻¹ KI e 1,0 mmol L ⁻¹ I ₂	87
FIGURA 39 – Medidas de fotocorrente para os filmes TiO ₂ em (a); NTC/TiO ₂ e NTA 5 em (b) e demais compósitos em c-f.	88

FIGURA 40 – Caracterizações do compósito NTC/PANI: imagens de MEV em (a) e (b), espectros de UV-Vis em (c) -absorbância em preto e transmitância em verde- e espectro Raman e imagem digital do filme em (d).....	90
FIGURA 41 – Componentes utilizados na montagem do dispositivo fotovoltaico e dispositivo após montagem.	91
FIGURA 42 – Modelo para a localização das ligações entre cátions metálicos e folhas de GO.....	93
FIGURA 43 – Imagens de MEV (a-c); fotografias digitais (d, f, h) e espectros de espectroscopia de energia dispersiva (e, g, i) para GO (a, d, e), GO/Cu ²⁺ (b, f, g) e GO/Fe ³⁺ (c, h, i).....	94
FIGURA 44 – Espectros Raman em (a) e infravermelho em (b) para o GO em preto, GO/Cu ²⁺ em azul e GO/Fe ³⁺ em vermelho.....	95
FIGURA 45 – Fotografias digitais e imagens de MEV dos filmes rGO/Cu (a-b) e rGO/Fe (c-d) após a redução com NaBH ₄ . Em b e d as setas indicam as nanopartículas metálicas formadas.	96
FIGURA 46 – Espectros Raman dos filmes antes e após o processo de redução em (a) e difratograma de raios X após a redução em (b). No difratograma, os círculos representam Cu ₂ O, as estrelas CuO, os triângulos Cu(OH) ₂ e o quadrado Cu.....	97
FIGURA 47 – Representação dos cem ciclos voltamétricos performados em GO/Fe ³⁺ (a), GO/Cu ²⁺ (b), rGO/Fe (c) and rGO/Cu (d). As medidas foram feitas em solução KCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ como eletrólito Ag/AgCl como referência e Pt como contra eletrodo. Para o AP o procedimento foi realizado de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s ⁻¹ e pH 7 e para o CuAAP de 0,0 a 1,0V a 20 mV s ⁻¹ e pH 2. Os gráficos inseridos nos voltamogramas representam a intensidade da corrente em 0,8 V (a), 0,8 V (b), 0,7 V (c) e 0,9 V (d), de acordo com o número de ciclos.	100
FIGURA 48 – Voltamogramas cíclicos do GO(a-b) e rGO (c-d) obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ , de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s ⁻¹ e pH 7.	102
FIGURA 49 – Segundo ciclo voltamétrico para os filmes rGO/AP (a), GO/AP (b), rGO/CuAAP (c) e GO/CuAAP (d) realizados em solução KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os voltamogramas para os compósitos com AP foram obtidos usando -0,3 a 1,4 V a 50 mV s ⁻¹ e pH 7 e para os compósitos com CuAAP de 0,0 a 1,0V a 20 mV s ⁻¹ e pH 2.	103

FIGURA 50 – Difrátogramas de raios X para GO/AP, GO/CuAAP, rGO/AP e rGO/CuAAP.	104
FIGURA 51 – Espectros Raman dos filmes obtidos em $\lambda = 532$ nm para GO/HCM e rGO/HCM em (a) e zoom na região que mostra os modos vibracionais da ligação $C\equiv N$ dos ligantes cianetos (b).	105
FIGURA 52 – Fotografias digitais (a, e, i, m) e imagens de MEV dos compósitos rGO/CuAAP (a-d), rGO/AP (e-h), GO/CuAAP (i-l) e GO/AP (m-p).....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Condições experimentais adotadas para eletrodeposição de hexacianometalatos.	53
TABELA 2 – Nomenclatura adotada para as amostras dos compósitos NTC/TiO ₂ /AP.	54
TABELA 3 – Razões I _D /I _G e desvio padrão para as diferentes amostras preparadas.	67
TABELA 4 – Concentração dos filmes NTC/TiO ₂ /AP calculada a partir da voltametria em eletrólito inerte.	79
TABELA 5 – Valores médios de fotocorrente geradas pelos filmes NTC/TiO ₂ /AP.	88
TABELA 6 – Razão I _D /I _G e largura a meia altura (<i>full width of half maximum</i> - FWHM) das bandas D e G dos filmes baseados em GO e rGO.	98
TABELA 7 – Razão I _D /I _G e largura a meia altura (<i>full width of half maximum</i> - FWHM) das bandas D e G dos filmes dos hexacianometalatos.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAP	Análogos de azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
BC	Banda de condução
BP	Branco da Prússia
BV	Banda de valência
CuAAP	Análogo de cobre
DRX	Difratometria de raios X
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante – <i>dye sensitized solar cell</i>
ETC	Eletrodo transparente condutor
FF	Fator de preenchimento
FTO	<i>Fluorine tin oxide</i>
GO	Óxido de grafeno
GQM	Grupo de química de materiais
Gton	Giga tonelada
GW	Gigawatt
HCM	Hexacianometalato
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IEA	Agência Internacional de Energia – <i>International Energy Agency</i>
ITO	<i>Indium tin oxide</i>
J_{sc}	Corrente de curto-circuito
L/L	Líquido-líquido
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MW	Megawatt
NTC	Nanotubo de carbono
PANI	Polianilina
PCE	Poder de conversão - <i>Power conversion efficiency</i>
P_{in}	Potência incidida
$P_{máx}$	Potência máxima gerada
rGO	Óxido de grafeno reduzido
RPM	Rotações por minuto
SC	Semicondutor
STCs	<i>Standart test conditions</i>
TW	Terawatts
TWh	Terawatts hora

VB	Verde de Berlin
VC	Voltametria cíclica
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
η	Eficiência de dispositivo fotovoltaico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Eletricidade e impacto ambiental.....	23
1.2. Células solares	27
1.3. Células solares sensibilizadas por corante.....	31
1.4. Azul da Prússia e análogos	36
1.5. Nanomateriais de carbono	39
1.5.1. Grafeno	39
1.5.2. Nanotubos de carbono	41
1.6. Compósitos entre hexacianometalatos e nanomateriais de carbono.....	45
1.7. Filmes finos.....	47
2. OBJETIVOS.....	49
2.1. Objetivo Geral	49
2.2. Objetivos Específicos.....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1. Reagentes e solventes utilizados.....	50
3.2. Preparação de materiais.....	50
3.2.1. Síntese do óxido de grafeno.....	50
3.2.2. Preparação de filmes finos de GO/Fe^{3+} e GO/Cu^{2+}	51
3.2.3. Preparação de filmes finos de rGO/Fe e rGO/Cu	51
3.2.4. Eletrodeposição de AP e CuAAP	52
3.2.5. Preparação de filmes finos do compósito com nanotubos de carbono, azul da Prússia e TiO_2	53
3.2.6. Preparo do filme NTC/PANI – contra eletrodo para dispositivo.....	54
3.3. Medidas foto eletroquímicas	55
3.4. Construção do dispositivo fotovoltaico	56

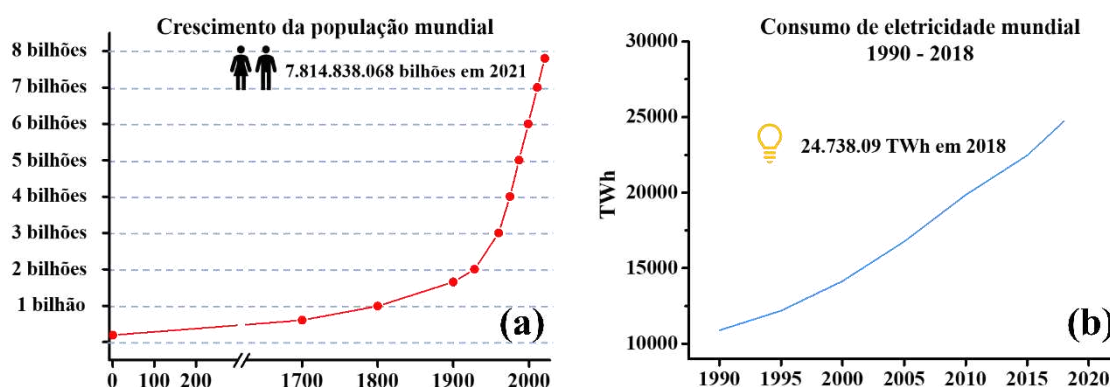
3.5. Instrumentação	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1. Nanotubos de Carbono/TiO ₂ /Azul da Prússia.....	58
4.1.1. Estudos de fotocorrente	86
4.1.2. Contra eletrodo	89
4.1.3. Construção do dispositivo.....	91
4.2. Nanocompósitos entre GO/rGO e hexacianometalatos	92
4.2.1. Preparação e caracterização dos hexacianometalatos.....	99
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	108
REFERÊNCIAS	110

1. INTRODUÇÃO

1.1. Eletricidade e impacto ambiental

Desde 1960 a população humana no planeta vem aumentando a uma taxa de 1 bilhão de pessoas por década, FIGURA 1a. O número em abril de 2021 é de 7,8 bilhões, com projeções apontando para 11 bilhões até o fim do século.¹ Associada ao crescimento populacional e econômico a nível mundial, cresce também a demanda energética, FIGURA 1b, que tende a dobrar até 2050, chegando a 40,8 terawatts (TW), e triplicar até o final do século.^{2,3}

FIGURA 1 – Gráfico de crescimento populacional mundial do ano 1 d. C. até 2020 em (a) e consumo de eletricidade mundial em terawatts hora (TWh) entre 1990 e 2018 em (b).



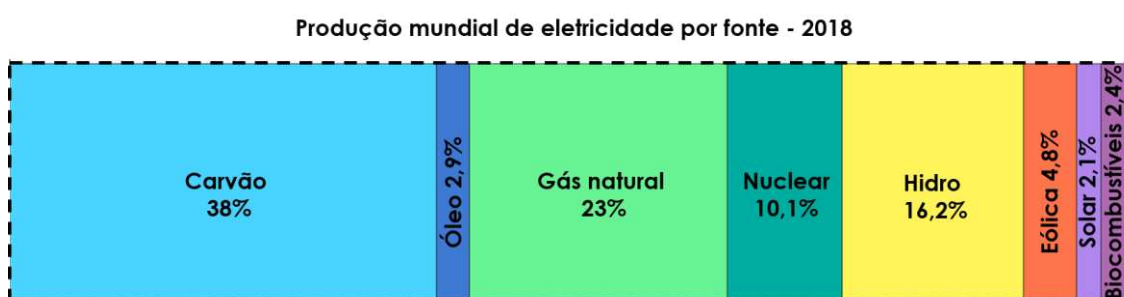
FONTE – Adaptada de *Our World in Data* 2019⁴ e *International Energy Agency* (IEA) 2020.⁵

Este aumento é justificável pensando-se não somente no crescimento populacional, mas também no modelo de sociedade vigente. Quando em 1879 e 1882 Thomas Edison inventou a lâmpada incandescente e o primeiro sistema de distribuição de energia elétrica, respectivamente, a função primordial desta energia era a de iluminar, trazer luz às noites escuras e substituir o uso de lampiões.⁶ Hoje, no entanto, o que se tem é um aumento exponencial das atividades que demandam eletricidade, com o mundo se encaminhando para um cenário antes só visto em filmes de ficção científica. Os usos da eletricidade aumentam conforme avanços tecnológicos são alcançados, como o armazenamento de energia permitindo a comercialização de carros elétricos⁷ e a aliança entre energia solar e inteligência artificial na produção de aço, tecnologia recente e ainda não escalável desenvolvida pela empresa Heliogen.⁸ Ainda, os já muito bem estabelecidos usos para abastecimento residencial e comercial, indústria

automobilística, construção civil, metalúrgicas, agricultura, sistemas de comunicação e transmissão de informações, dentre outros.

Frente a esse cenário, as questões mais relevantes se tornam: de onde vem e virá toda esta energia? Quais os impactos ambientais presentes no seu processo de produção? Respondendo ao primeiro questionamento, os combustíveis fósseis são o principal insumo utilizado para gerá-la, respondendo por 68% do total, com o carvão mineral na liderança, responsável por 38% da energia elétrica produzida anualmente, FIGURA 2.⁹

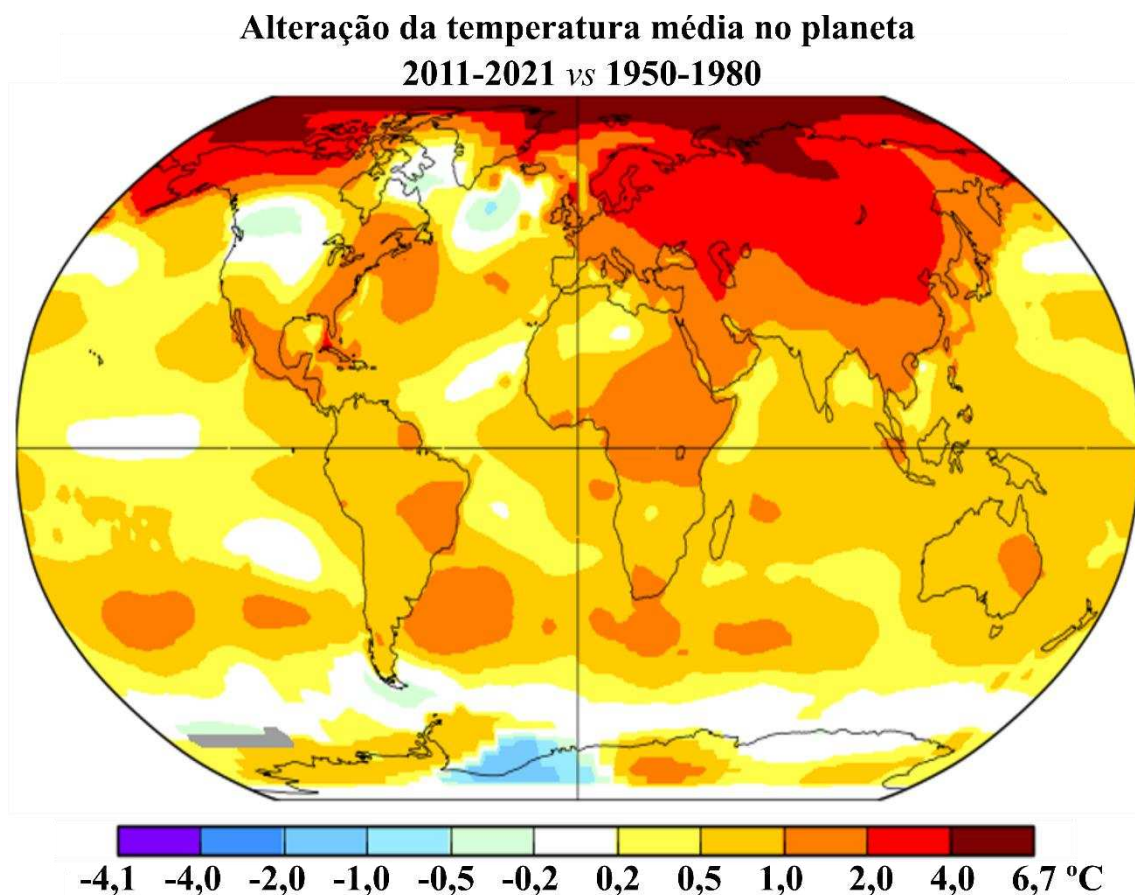
FIGURA 2 – Destaque das principais fontes utilizadas para a produção mundial de eletricidade em 2018.



FONTE – Adaptado de IEA.¹⁰

Quanto ao impacto ambiental gerado, esta fonte energética não renovável foi responsável pela emissão de 33,2 giga toneladas (Gton) de CO₂ na atmosfera em 2018, segundo relatório da Agência de Energia Internacional (IEA, do inglês *International Energy Agency*).¹¹ Vale ressaltar que nos últimos 650 mil anos e 3 eras glaciais da Terra, os níveis de CO₂ na atmosfera nunca ultrapassaram os 300 ppm, no entanto em janeiro de 2019 o valor chegou a 411 ppm. O dióxido de carbono, juntamente com o metano liberado devido à produção e consumo de carne e derivados animais, são os principais contribuintes para o aquecimento global.⁹ Este fenômeno, cuja principal causa é a atividade humana, da poluição à superpopulação, ocorre porque os gases de efeito estufa impedem que parte do calor vindo do Sol escape da atmosfera, aumentando a temperatura do planeta, a uma taxa de atuais 0,2 °C por década, FIGURA 3.¹¹ O aquecimento global acarreta uma série de mudanças climáticas, com efeitos diretos e severos sobre os oceanos, clima, fontes de alimento e saúde humana e animal. Isto se reflete em um grande impacto negativo no planeta, instaurando o grande desafio atual de descarbonizar a matriz energética mundial.

FIGURA 3 – Variação da temperatura média no planeta. O gráfico indica uma variação de x °C, indicados pela escala em cores, no período de 2011-2021, quando comparado ao período de 1950 a 1980.



FONTE – Adaptado de NASA.¹²

O consumo de energia teve um aumento de 2,3% em 2018, acompanhando diretamente o crescimento de 3,7% da economia, ressaltando o fato de que atividade econômica apresenta grande influência no consumo de energia e, portanto, na questão ambiental. A primeira vez em que a temática de como a economia afeta o meio ambiente veio à tona foi em 1972, no relatório “*The Limits to Growth*”. A partir deste ponto, essa correlação fica cada vez mais clara e inegável,¹³ tanto que a demanda de carvão em 2020 foi menor que 2019 devido ao impacto global da Covid-19, principalmente em relação à China, maior potência manufatureira e segunda maior econômica do mundo, cuja economia é essencialmente baseada em carvão. A pandemia diminuiu o consumo de combustíveis fósseis e a emissão de gases de efeito estufa, no entanto, a situação se encontra ainda muito longe de um cenário de desenvolvimento sustentável.¹⁴

É possível contornar a situação? A resposta é sim. No entanto, demanda grandes esforços por parte da população como um todo, incluindo mudança de hábitos de alimentação e consumo. Por outro lado, a humanidade conta com um grande aliado: as energias renováveis. Estas fontes energéticas são consideradas inesgotáveis e reduzem a emissão de CO₂ e outros gases de efeito estufa, auxiliando diretamente no controle de fenômenos climáticos como o aquecimento global. Alguns exemplos de fontes renováveis são a energia solar, eólica, maremotriz, biomassa, geotérmica e hidrogênio.¹⁵

Em 2019 um total de 28 países declararam emergências climáticas, passando a adotar políticas energéticas em maior concordância com a questão ambiental.¹⁶ Em muitos destes países, a geração de energia solar e eólica já apresenta um maior custo-benefício do que usinas a carvão. Em termos nacionais, o país fechou o ano de 2019 com uma capacidade total instalada de 170 071 megawatts (MW) de energia, com um incremento de 7246 MW apenas naquele ano.¹⁷ Destes, a incrível quantia de 4839 MW provém de novas usinas hidrelétricas, um cenário preocupante frente à crise hídrica mundial.^{18,19}

Em meio a este cenário de alta gravidade, a quantidade de energia renovável sendo gerada felizmente aumenta a cada ano a nível mundial, tendo batido um recorde de aumento na produção de 200 gigawatts (GW) em 2020, sendo destes 115 GW correspondentes a dispositivos fotovoltaicos.²⁰

A tecnologia dos fotovoltaicos merece destaque dentre os renováveis, sendo extremamente promissora e atualmente a maior e mais competitiva abastecedora de energia para residências, centros comerciais e indústrias, apresentando também o mais rápido desenvolvimento. Isto se deve majoritariamente a dois fatores: primeiro, a energia solar é limpa, causando um impacto mínimo ao meio ambiente; em segundo lugar, se tem o viés da abundância da fonte, sendo a incidência de radiação solar na Terra igual a $4,3 \times 10^{20}$ J, equivalente a 13 TW, em uma única hora, mais da metade do consumo anual do planeta.^{2,3}

Um total de 12 países apresenta mais do que 5% de sua demanda energética atendida por esta fonte, dentre eles Honduras (10,7%), Itália (8,6%), Grécia (8,3%), Alemanha (8,2%), Chile (8,1%) e Japão (7,4%). No Brasil, em 2019 houve um incremento de 551 MW desta fonte energética,¹⁶ e em 2020 um incremento de 793 MW,

sendo a terceira em acréscimos neste último ano.²¹ No entanto, ela ainda responde por apenas 10% da demanda de residências e 14,5% da demanda das indústrias, sendo um percentual com o potencial de alavancar expressivamente.

Diante deste cenário, a comunidade científica vem dispendendo elevados esforços na busca pela confecção de dispositivos que absorvam e convertam a energia solar em energia elétrica apresentando alta eficiência e baixo custo.

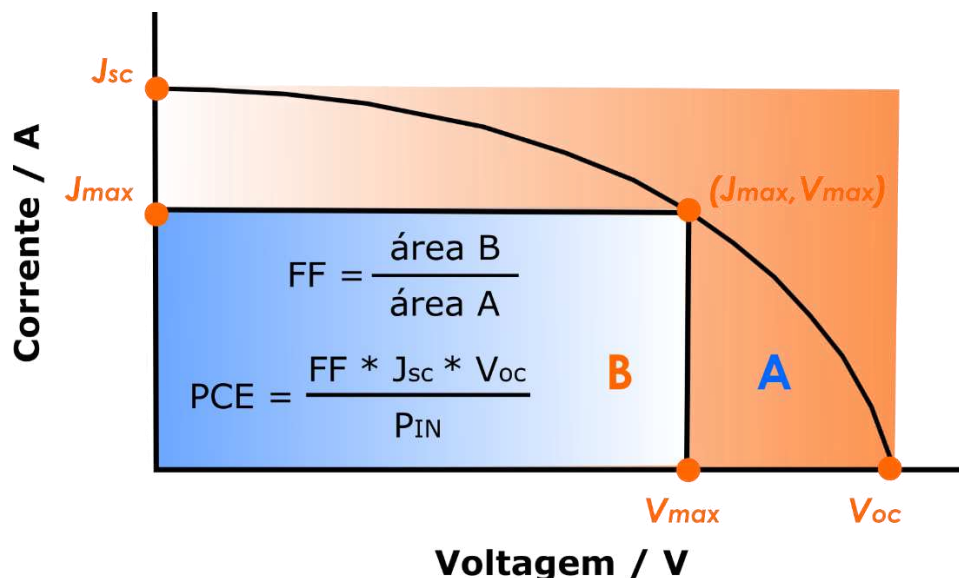
1.2. Células solares

Para que se possa utilizar toda esta energia disponível advinda do sol, é necessária sua captação e conversão em energia elétrica. Este papel cabe às chamadas células solares ou dispositivos fotovoltaicos, cuja qualidade é medida em termos da eficiência ou poder de conversão (PCE). A eficiência do dispositivo (η) é definida como a porcentagem da energia solar absorvida que é efetivamente convertida em energia elétrica, ou a razão entre a potência máxima gerada ($P_{\text{máx}}$) e potência incidida (P_{in}). A potência máxima, por sua vez, depende de três parâmetros, sendo eles: a corrente de curto-circuito (J_{sc} , do inglês *short-circuit current*), que corresponde à densidade de corrente medida na condição de curto circuito, com $V = 0$, e indica a fotocorrente máxima da célula; a tensão de circuito aberto (V_{oc} , do inglês *open-circuit voltage*), que corresponde à voltagem medida na condição de curto circuito, com $I = 0$, e indica a voltagem máxima de operação da célula; e o fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*), que é a proporção entre $P_{\text{máx}}$ e o produto $J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}$, assumindo valor de 0 a 1, sendo a eficiência dada pela equação 1:²²

$$\eta = \frac{P_{\text{máx}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\text{FF } J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}}} \quad (1)$$

Estes parâmetros são classicamente obtidos através da medida de corrente *versus* voltagem, resultando em uma curva genérica mostrada na FIGURA 4. As curvas com formato mais retangular apresentam valores mais altos para o FF e maiores eficiências. Isto porque a potência máxima de saída da célula, o valor máximo de energia que ela entrega, corresponde justamente a área destacada em B, traçada a partir do ponto de inflexão $J_{\text{máx}}, V_{\text{máx}}$.

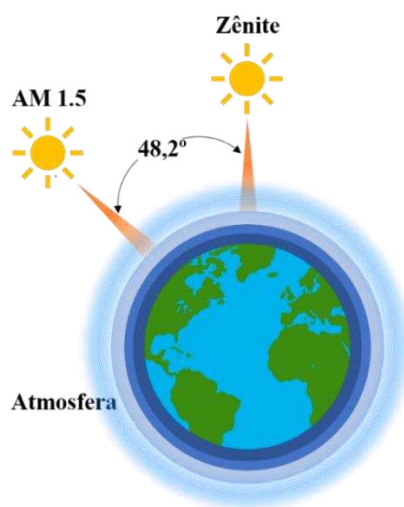
FIGURA 4 – Curva de corrente vs potencial de um dispositivo fotovoltaico, destacando os parâmetros J_{sc} e V_{oc} .



FONTE – Adaptado de Sharma e colaboradores.²³

Todos os parâmetros são medidos nas chamadas *standart test conditions* (STCs) para garantir a reprodutibilidade e proporcionar uma comparação entre diversos dispositivos. As STCs correspondem à temperatura de 25°C, taxa de incidência de radiação a 1000 W m⁻² e massa de ar 1.5. A massa de ar com valor 1.5 significa um espectro de radiação solar medido quando o Sol se encontra numa posição de 48,2° acima do zênite, como mostrado na FIGURA 5. Este ângulo foi escolhido por fornecer um valor médio anual da incidência de radiação nas médias latitudes.²⁴

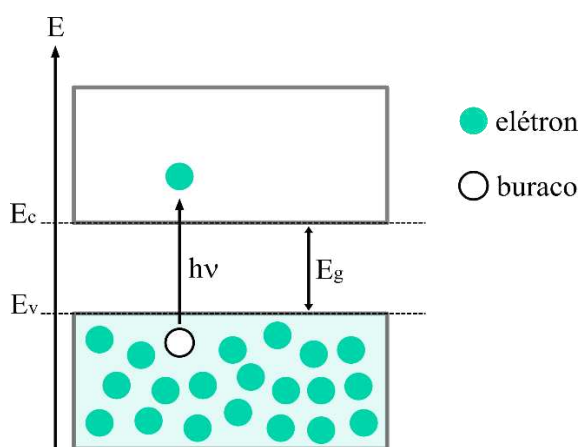
FIGURA 5 – Esquema da *standart test condition* massa de ar 1.5.



FONTE – O autor (2021)

Em relação a seu funcionamento, as células solares têm como base de operação o efeito fotovoltaico. Descoberto em 1839 pelo cientista Edmond Becquerel,²⁵ esse efeito consiste na conversão da energia luminosa incidida em um material em corrente elétrica, sendo promovido nas células solares por materiais semicondutores. O princípio básico, predominante nos dispositivos iniciais – inorgânicos e baseados em silício – se relaciona diretamente com a estrutura de bandas dos semicondutores. Essa estrutura é constituída por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por um *band gap*. Caso a energia da radiação seja suficiente para ultrapassar o *band gap*, elétrons são promovidos da banda de valência para a de condução, deixando portadores de carga positiva (buracos) na BV e portadores de carga negativa (elétrons) na BC, FIGURA 6. Em outras palavras, fótons com energia maior que a energia do *bandgap* (E_g) são absorvidos, e essa absorção leva à criação de pares elétron-buraco. Para a célula é utilizada uma combinação de um semicondutor tipo p e um semicondutor tipo n, formando uma junção p-n. Um campo elétrico é criado na junção devido ao acúmulo de cargas positivas e negativas que ocorre conforme elétrons e buracos se deslocam após a aplicação de energia. Esse deslocamento de cargas e o efeito do campo elétrico geram uma corrente elétrica e uma diferença de potencial entre a junção, que promovem então o funcionamento do dispositivo ao se fechar o circuito. O que se tem, essencialmente, é um fluxo de elétrons e buracos saindo da célula através de contatos elétricos, e o que se busca é garantir que esse fluxo tenha a menor resistência possível.²²

FIGURA 6 – Esquema da estrutura de bandas de um material semicondutor. E_v representa a energia do último nível da banda de valência, E_c a energia do primeiro nível da banda de condução e E_g a energia de *gap*.

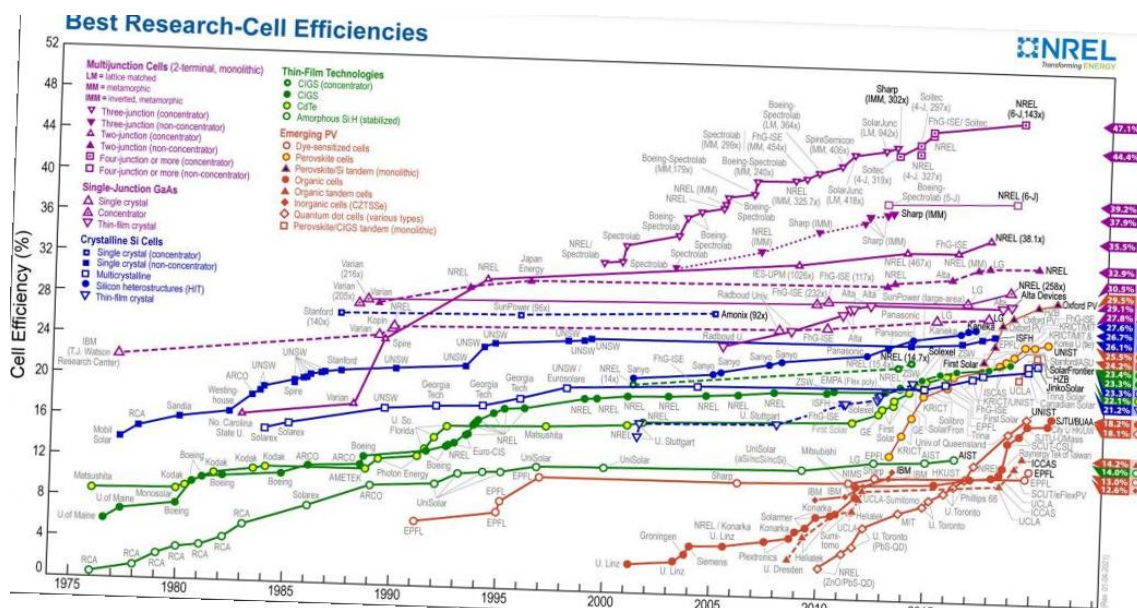


FONTE – O autor (2021)

Um outro modo de entender o funcionamento é pensando nos semicondutores como membranas semipermeáveis. Um semicondutor de tipo n atua como uma barreira que favorece a passagem de elétrons e dificulta a passagem de buracos (por apresentar baixíssima concentração destas espécies). Outro ponto é que este semicondutor deve apresentar um valor de *band gap* semelhante à camada ativa, para favorecer o fluxo. O semicondutor tipo p tem o papel inverso, apresentando alta condutividade para buracos e baixa condutividade para elétrons. Este material apresenta *band gap* maior que os dois componentes descritos anteriormente, criando uma barreira energética na banda de valência dos buracos. Quando acoplados os dois materiais com a camada absorvedora de luz entre eles, o efeito que se tem é o de criar uma direção preferencial para a corrente elétrica seguir no dispositivo.²² Esta configuração é atingida utilizando uma junção p-n, e foi a base das primeiras células solares. No entanto, nem todos os dispositivos atuais funcionam desta maneira, uma vez que particularidades de cada um requerem diferentes configurações para atingir o melhor desempenho.

As células solares são divididas em três gerações. A primeira é referente a dispositivos com homojunções baseados em silício monocristalino, silício policristalino, silício amorfo e GaAs. A segunda é a geração dos filmes finos, em que se começou a utilizar heterojunções, com ênfase para os materiais CdTe, CIGS (seleneto de cobre índio e gálio) e filmes de silício amorfo. Finalmente, a terceira geração conta com materiais como polímeros orgânicos, corantes, *quantum dots* e perovskitas. Os dispositivos de terceira geração apresentam altos valores de eficiência, mas, em sua maioria, não se encontram disponíveis comercialmente, sendo o mercado dominado por células da primeira geração, que apresentam o menor custo e maior durabilidade.^{3,26} Atualmente, o recorde mundial de célula solar com a maior eficiência de conversão é de 44,7%, pertencente a um dispositivo fotovoltaico baseado em multi-junções de terceira geração (célula *tandem*). O dispositivo em questão apresenta quatro junções, sendo GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs.^{27,28} Na FIGURA 7 se tem uma visão geral das diferentes gerações de dispositivos e os recordes de eficiência atingidos. Os dados são divulgados anualmente pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, do inglês *National Renewable Energy Laboratory*).²⁹

FIGURA 7 – Recorde de eficiências de conversão confirmadas para diferentes tecnologias fotovoltaicas, traçado de 1976 até o presente.



FONTE – National Renewable Energy Laboratory²⁹

Este trabalho tem como foco abordar a pesquisa com esta terceira e altamente promissora geração de dispositivos, com ênfase nas chamadas células solares sensibilizadas por corante.

Vale ressaltar que a busca por dispositivos de maior eficiência é demasiado válida, no entanto, considerando a energia proveniente do Sol, ao ocupar uma área equivalente a 0,1% da superfície do planeta com células solares com 10% de eficiência já se teria a quantidade de energia suficiente para abastecer a humanidade.

1.3. Células solares sensibilizadas por corante

O início do histórico das células solares sensibilizadas por corante (DSSCs, do inglês *dye sensitized solar cells*) se dá com o estudo realizado por Grätzel e O'Reagan em 1991.³⁰ Desde o início as DSSCs trazem a promessa de aplicações práticas, devido a características como seu baixo custo de produção e alta estabilidade.

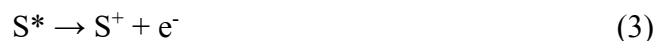
Uma DSSC é constituída por três componentes, sendo um fotoanodo (ou fotoeletrodo), um eletrólito e um contra eletrodo/catodo. O fotoanodo corresponde a

uma camada de semicondutor -usualmente TiO_2 - depositada sobre um eletrodo transparente condutor (ETC) –usualmente óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide* - ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine tin oxide* - FTO). Sobre o semicondutor é depositada uma camada fotossensibilizante, que é o que dá nome à célula - um corante. O conjunto eletrodo transparente + semicondutor + fotossensibilizante constitui então o fotoanodo. O segundo componente é o eletrólito, responsável pelo processo de transferência iônica, que atua regenerando o corante e fechando o circuito. Por fim, se tem como terceiro e último componente um contra eletrodo (cátodo) atuando como mediador de transferência de carga, regenerando o eletrólito.³¹

O processo de funcionamento de uma DSSC está descrito na FIGURA 8. A primeira etapa é a absorção de fótons pelo fotossensibilizante, que promove um elétron do orbital HOMO para o orbital LUMO, com a molécula passando do estado fundamental S para o estado excitado S^* , equação 2.³¹



Em seguida o corante é oxidado, liberando um elétron que é então transferido para a banda de condução do semicondutor, equação 3.



A regeneração do fotossensibilizante se dá pela oxidação do eletrólito, equação 4, em que Red representa a forma reduzida do eletrólito e Ox representa sua forma oxidada. O eletrólito tem como função, ainda, promover o transporte de carga entre os eletrodos. Apesar de ter o par I^-/I_3^- como mais usual, ele está longe de ser o único eletrólito, como será discutido posteriormente neste trabalho. Além disso, a escolha do eletrólito interfere diretamente na eficiência do dispositivo final.



O ciclo é fechado com a regeneração do eletrólito promovida pelo transporte eletrônico do contra eletrodo, equação 5.

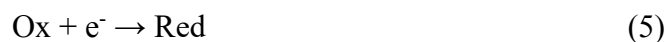
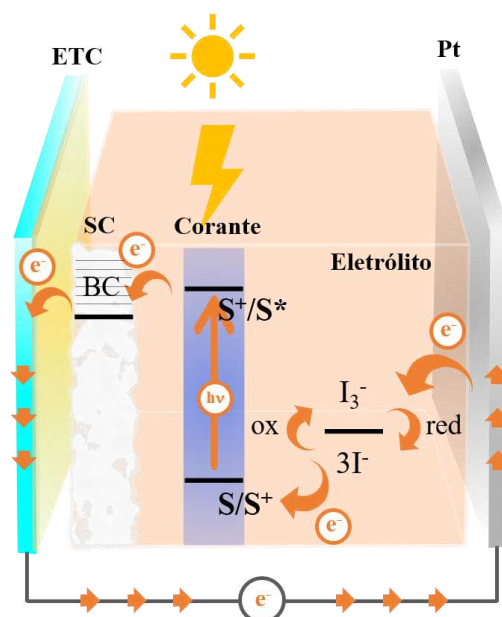


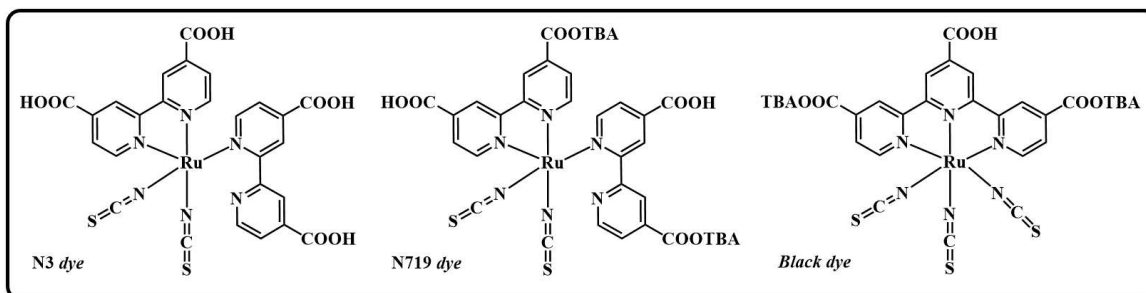
FIGURA 8 – Esquema de funcionamento de uma DSSC.



FONTE – Adaptada de Iftikar e colaboradores ³¹ e Hussman. ³²

Em relação aos componentes da célula, um dos mais importantes é o corante, camada responsável pela absorção da radiação solar. Inicial e usualmente, os corantes mais empregados são complexos de rutênio, dentre eles o N3, N749 e Black Dye, cujas estruturas são ilustradas na FIGURA 9. O uso dos complexos de rutênio se dá devido a suas altíssimas absorvidades molares, o que garante uma absorção altamente eficiente da radiação pelo dispositivo. No entanto, toda molécula que apresente luminescência, tenha um espectro de absorção cobrindo do ultravioleta ao infravermelho próximo e energia dos orbitais moleculares adequada em relação ao TiO_2 e ao eletrólito pode atuar como camada ativa em uma DSSC.²³

FIGURA 9 – Complexos de rutênio mais utilizados como camada fotossensibilizante em DSSCs.



FONTE – O autor (2021)

O destaque nessa classe de corantes na terceira geração de dispositivos vai para a classe de compostos inorgânicos com estrutura tipo perovskita, devido à sua alta taxa de absorção da luz, alta capacidade como transportadoras de carga e baixo valor de *band gap*, ou seja, o material desempenha a função primordial de absorver a radiação no dispositivo e atuando, ainda, como transportador de carga.^{33,34} As perovskitas são tão empregadas em dispositivos fotovoltaicos que em um período de apenas 10 anos a eficiência das células teve um aumento de 24 pontos percentuais, passando de 3,8% no primeiro estudo publicado por Miyasaka e colaboradores em 2009,³⁵ até chegar ao recorde atual de 28%, descrito pelo Oxford PV, laboratório inglês especializado no desenvolvimento de células solares de perovskita.³⁶ Apesar de todas as vantagens citadas, estes dispositivos apresentam baixa estabilidade nas condições ambientes, incluindo exposição à umidade, oxigênio e altas temperaturas sob as quais as células solares são utilizadas, reduzindo sua vida útil.³⁷

Destacam-se também os corantes naturais, devido à sua alta abundância, alta taxa de absorção de luz e, principalmente, no quesito sustentabilidade. Dentre eles estão as moléculas de antocianinas, flavonóides e carotenóides encontrados em plantas como morango e espinafre.^{38,39}

Em relação ao eletrólito, até agora o mais empregado é o par I^-/I_3^- em meio orgânico. Apesar das altas eficiências atingidas, as células com esta base não permitem a utilização de metais de baixo custo como contra eletrodo, nem de substratos flexíveis, devido a problemas de corrosão a longo prazo, uma vez que este eletrólito reage com estes materiais. Nesse sentido, uma solução é realizar a troca para eletrólitos aquosos, que não são corrosivos, além de ser uma solução diretamente relacionada à sustentabilidade. Além disso, um eletrólito líquido de baixo ponto de ebulição como a acetonitrila pode sofrer vazamento, inativando completamente a DSSC. Para contornar esta segunda situação vem sendo testados eletrólitos em gel, quasi-sólidos, polímeros e líquidos iônicos de alta viscosidade.³¹ Logo, a substituição do eletrólito, para além da maior eficiência, acarreta maior estabilidade, aumentando o tempo de vida da célula.

Quanto ao contra eletrodo, o mais utilizado é a platina, devido à sua alta condutividade, alta atividade catalítica e resistência à corrosão do iodeto. No entanto, é um metal nobre de altíssimo custo, o que encarece o dispositivo e dificulta sua produção em larga escala.⁴⁰ Diversas alternativas vêm sendo estudadas para a substituição da

platina, com destaque para materiais a base de carbono (*e.g.* grafite, nanotubos de carbono, grafeno e nanofibras de carbono), polímeros condutores (*e.g.* polianilina, PEDOT, polipirrol), compostos de metais de transição (*e.g.* carbetos, nitretos, calcogenetos, óxidos) e materiais híbridos.⁴¹

Por último no que se refere aos componentes, vale destacar que para além dos eletrodos tradicionais (tanto contra eletrodo como fotoanodo), as DSSCs permitem ainda a confecção de dispositivos flexíveis. Este tipo de dispositivo apresenta diversas vantagens, dentre elas um menor peso que os convencionais, possibilitando o uso em telhados. Além disso, facilita a confecção de dispositivos móveis e a integração a bens de consumo. Em termos de custo, o uso de substratos flexíveis reduz em 60% o valor de produção do dispositivo final. A saber, o custo de uma DSSC a base de substratos de óxidos condutores transparentes (ITO e FTO) era de 2-3 \$/Wp (dólares por watt pico) em 2013, sendo o custo estimado para competir com a tecnologia do silício de 1 \$/Wp.⁴²

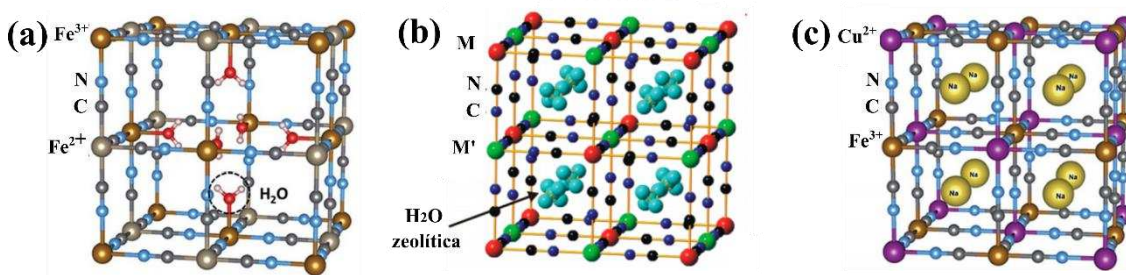
Em suma, o cenário do mercado de fotovoltaicos é caracterizado pela predominância de dispositivos da primeira geração, mais baratos comparados às tecnologias disponíveis, contudo ainda muito caros considerando a necessidade. Filmes finos da segunda geração com o intuito de baixo custo, no entanto ainda utilizando materiais de alto valor e processos de preparação que envolvem alta temperatura, alto vácuo, elementos tóxicos e outros itens que dificultam a comercialização. E, por fim, a terceira geração, cuja promessa é solucionar os problemas das anteriores, mas enfrenta outras questões como o uso de eletrólitos orgânicos, alto custo de contra eletrodo e instabilidade de alguns corantes como a perovskita. Nesse sentido, esse trabalho se propõe a construir um dispositivo que contenha todas as vantagens que uma DSSC promete ter, utilizando materiais de baixo custo, estáveis nas condições ambientes, processo de produção simples e meio aquoso (seguindo a linha das DSSCs aquosas, que apresentam maior chance de difusão no mercado).⁴³ Para tal, a camada fotossensibilizante escolhida foi o azul da Prússia, um composto de coordenação com uma imensa gama de potenciais aplicações, sendo que até o momento o único relato de seu uso como camada ativa em DSSCs foi realizado recentemente por nosso grupo de pesquisa.^{32,44}

1.4. Azul da Prússia e análogos

O Azul da Prússia (AP) é um composto de coordenação de valência mista, de fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Os dois centros redox presentes são o Fe (III) spin alto, com $S = 5/2$ e o Fe (II) spin baixo, com $S = 0$. A combinação dos diferentes estados de oxidação para os centros metálicos gera quatro formas distintas para o complexo, em termos de número de oxidação. Da mais reduzida para a mais oxidada, as formas são: branco da Prússia, incolor, $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$; azul da Prússia, azul, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$; verde de Berlin, verde, mistura entre azul e amarelo da Prússia em proporção 1:2; Amarelo da Prússia, amarelo, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.⁴⁵ Os quatro estados redox fornecem ao complexo a propriedade de eletrocromismo, empregada na construção de dispositivos eletrocromicos.⁴⁴⁻⁴⁶

O complexo cristaliza em um sistema cúbico, no qual as espécies de Fe(III) estão coordenadas a 6 átomos de nitrogênio ou oxigênio das moléculas de água, e as espécies de Fe(II) coordenadas a 6 átomos de carbono, estando as espécies de ferro distribuídas nos vértices de um octaedro. Os íons K^+ apresentam distribuição e incorporação aleatória na estrutura.⁴⁶ É importante ressaltar que a estrutura cúbica não é totalmente compacta, apresentando na verdade defeitos que impactam diretamente em suas propriedades. O principal defeito é a ausência de átomos de Fe^{2+} em alguns sítios, levando ao surgimento de vacâncias na estrutura. Mais precisamente, a estequiometria é de 3:4 sítios ocupados por Fe(II) e Fe(III), respectivamente, gerando um sistema constituído por 25% de vacâncias. Estas vacâncias são ocupadas por moléculas de água de coordenação e água intersticial ou zeolítica, e criam uma estrutura porosa, passível de sofrer intercalação com diferentes cátions sem grandes alterações estruturais, FIGURA 10a. Esta possibilidade de intercalação oriunda da estrutura cristalina do complexo faz com que o AP seja altamente empregado na área de armazenamento de energia, com foco na confecção de baterias.⁴⁶

FIGURA 10 – (a) Estrutura cristalina do Azul da Prússia ilustrando moléculas de água de coordenação. (b) Estrutura cristalina representativa dos hexacianometalatos, indicando moléculas de água zeolítica nas cavidades. (c) Estrutura cristalina do hexacianoferrato de cobre, com íons sódio presente nas cavidades. Nas Figuras (a) e (c) os átomos em azul representam nitrogênio e em cinza escuro se tem os sítios de Fe^{2+} e em marrom os sítios de Fe^{3+} . Em (c), em roxo átomos de Cu^{2+} e em marrom átomos de Fe^{3+} . Na Figura (b), em vermelho se tem os sítios M, em verde os sítios M', em preto átomos de nitrogênio e em azul escuro átomos de carbono.



FONTE – Adaptado de Paoella e colaboradores⁴⁶ e Svensson e colaboradores.⁴⁷

As propriedades eletroquímicas do AP também se destacam intensamente, principalmente no que diz respeito à sua capacidade de catalisar a redução do H_2O_2 em baixos valores de potencial, induzindo a utilização do composto na confecção de um número muito expressivo de biossensores eletroquímicos.^{48,49}

Em meio a um universo de aplicações, o único estudo publicado na literatura acerca da sua possibilidade de aplicação como camada ativa em DSSCs até o momento foi feito por nosso grupo de pesquisa.⁴⁴ No trabalho em questão, verificou-se que compósitos $\text{NTC}/\text{TiO}_2/\text{AP}$ geram fotocorrentes de até $600 \mu\text{A cm}^{-2}$, um valor muito expressivo levando-se em consideração que não foi construído um dispositivo propriamente dito, mas sim testada a possibilidade utilizando uma cubeta como cela eletroquímica, na qual a distância entre os eletrodos é muito maior do que no dispositivo final.⁴⁴ Nesse sentido, este trabalho visa dar continuidade a este estudo, confeccionando um dispositivo completo e determinando os diversos parâmetros de célula, além de estudar diferentes proporções entre os componentes.

Além da intercalação comentada anteriormente, é possível realizar a substituição dos próprios centros metálicos sem provocar danos estruturais, o que cria toda uma nova classe de compostos chamados análogos de azul da Prússia, que, juntamente com o AP formam os hexacianometalatos (HCMs), FIGURA 10b. Para os HCMs a

representação genérica é $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, em que $M = Fe, Cu, Ni, Co, Zn, V, Ti$; $M' = Fe, Ru, Os, Rh, Mn$ e A um cátion monovalente ou bivalente, de metal alcalino ou alcalino terroso, por exemplo Li^+, Na^+, K^+ e Rb^+ .⁵⁰ Assim como o AP, os análogos geralmente apresentam estrutura cúbica de face centrada, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$, e contém vacâncias cujo tamanho varia com o raio do íon a ocupar os sítios cristalinos. Para íons muito grandes, a estrutura assume a forma de corpo centrado, para melhor acomodação das espécies. O número de vacâncias está intimamente ligado à estequiometria do complexo, e as vacâncias são preenchidas por moléculas de água de coordenação ou água zeolítica/intersticial, sendo as moléculas de água zeolítica dispostas dentro das cavidades da mesma forma que os cátions A , sem estarem coordenadas.⁵¹ As possibilidades de substituição são inúmeras e, junto com elas, se tem uma imensa gama de potenciais aplicações para estes compostos, além das já citadas anteriormente.⁵² Dentre estas aplicações se encontra o uso de HCMs em DSSCs, como o complexo $NiHCF$,⁵³ que apresenta reações redox rápidas e reversíveis, sendo testado como eletrólito líquido e sólido, e nanocubos de Co_3S_4/MoS_2 formados a partir do análogo de cobalto utilizados como substitutos para o contra eletrodo de Pt .⁵⁴ Mesmo considerando os HCMs, as publicações reportadas em DSSCs são escassas e concentradas nestes dois componentes, sendo um campo com ainda grande possibilidade de desenvolvimento.

Dentre os análogos, este trabalho focará no hexacianometalato de cobre, $CuHCF$, $KCuFe(CN)_6$, também referenciado aqui como $CuAAP$ (análogo de cobre). A FIGURA 10c ilustra a estrutura do $CuHCF$, com átomos de sódio ocupando o sítio A . Neste composto, o átomo de Fe é coordenado a seis átomos de carbono e o átomo de Cu coordenado a seis átomos de nitrogênio, ambos em ambiente octaédrico.^{47,55} A aplicação em baterias é a mais proeminente, contando com um alto número de publicações. As mais recorrentes são as baterias de íon-lítio, íon-sódio, íon-zinco, e íon-alumínio, fazendo uso da versatilidade do complexo, que permite a intercalação de íons mono, bi e tri valentes (Na^+, Zn^{2+}, Al^{3+})⁵⁶⁻⁶⁰ e pode atuar tanto como cátodo quanto como ânodo, devido à sua alta janela de potencial útil.⁶¹ A capacidade de armazenamento de energia teórica para o $CuAAP$ é de $75,8 \text{ mAh g}^{-1}$ ($154,8 \text{ mAh g}^{-1}$ para o AP), considerando íons K^+ no sítio A da estrutura cristalina.⁶²

Com relação aos métodos de síntese de HCMs, o mais convencional é baseado na co-precipitação, em que duas substâncias solúveis se combinam para formar um precipitado. São utilizados um sal do metal de interesse, geralmente nitrato, sulfato ou cloreto, e o sal complexo hexacianoferrato.⁶³ Ainda, destaca-se a obtenção eletroquímica, utilizando os métodos galvanostático (é aplicada uma corrente fixa e há variação de potencial), amperométrico (aplica-se um potencial fixo e há variação de corrente) e voltametria cíclica (aplicação de potencial variável no tempo por um número pré-determinado de ciclos).^{64,65}

A despeito das muitas propriedades e possíveis aplicações, os hexacionometalatos apresentam baixa estabilidade eletroquímica, sendo este um fator limitante para sua real utilização. Uma das formas de contornar esta situação é a formação de compósitos com materiais de carbono como nanotubos (NTCs) e grafeno, como será mostrado adiante.

1.5. Nanomateriais de carbono

A partir da década de 1980 teve início um “*boom*” nas pesquisas voltadas para as áreas de nanociência e nanotecnologia, em especial no que tange aos materiais de carbono. Os fulerenos foram descobertos em 1985,⁶⁶ os nanotubos de carbono descritos em 1991,⁶⁷ e o grafeno isolado pela primeira vez em 2004.⁶⁸ Entre as propriedades que mais fazem emergir as inúmeras aplicações destes materiais estão as elétricas, mecânicas e térmicas.

1.5.1. Grafeno

O grafeno é definido como uma folha bidimensional formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 com um único átomo de espessura. Este alótropo de carbono apresenta propriedades mecânicas, elétricas e térmicas diferenciadas,⁶⁹ como altíssima condutividade elétrica nas condições ambientes ($20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), juntamente com uma baixíssima resistência ($10^{-6} \Omega$), o que o torna um material extremamente favorável para aplicações eletrônicas em geral. Além disso, possui alta resistência mecânica, sendo inclusive chamado de “o material mais forte de todos os tempos”, com módulo de Young de 1,0 TPa e capaz de sustentar a aplicação de uma força de 42 N m^{-1} sem se romper.⁷⁰ Por fim, condutividade térmica entre 2000 e

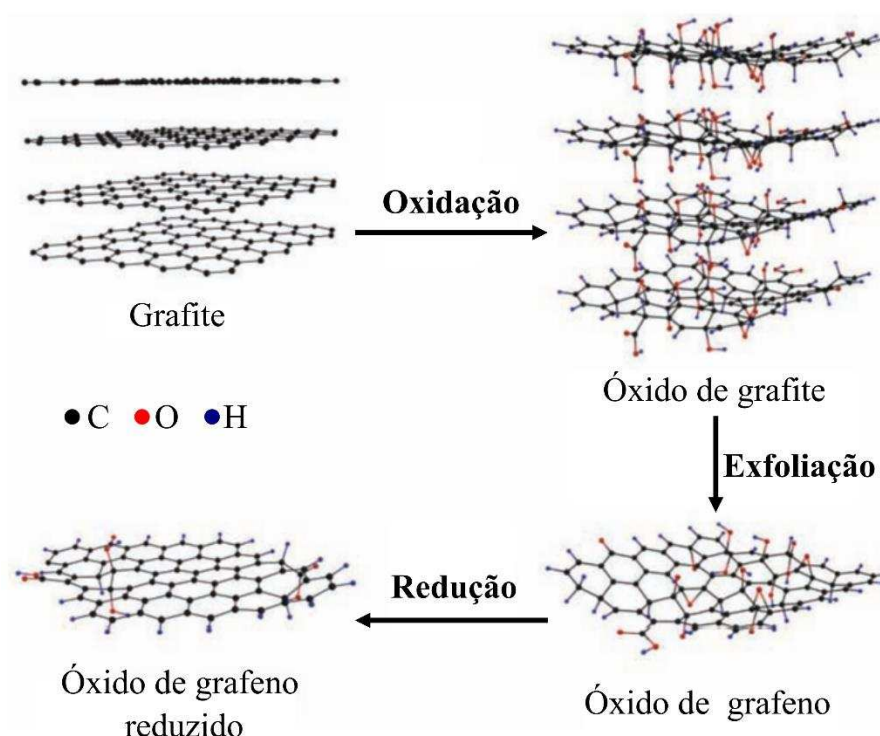
4000 W m⁻¹ K⁻¹ em temperatura ambiente, também entre as maiores entre os materiais conhecidos.⁷¹ Estas e muitas outras propriedades interessantes não citadas culminam em um número quase ilimitado de aplicações nas mais diversas áreas.^{72, 73}

Um outro ponto interessante quando se pensa no grafeno estruturalmente, é que ele pode ser encarado como o bloco construtor de vários outros alótropos de carbono de diferentes dimensões espaciais: ao empilhar diversas camadas unidas por atrações de van der Waals se tem o grafite (3D), ao enrolá-lo de forma cilíndrica se tem os nanotubos (1D) e ao arranjá-lo esfericamente se tem os fulerenos (0D), sendo o grafeno uma estrutura bidimensional (2D).⁷³

Uma vez que se conseguiu isolar o grafeno e determinar empiricamente suas propriedades, o próximo desafio da comunidade científica foi encontrar métodos de preparação que levem a sua produção com alta qualidade -sem defeitos - e em larga escala, a fim de viabilizar as aplicações. O grafeno pode ser obtido utilizando diferentes procedimentos sintéticos, cada qual produzindo o material em diferente qualidade e com diferentes custos agregados.⁷⁴ Dentre os mais utilizados estão a exfoliação mecânica do grafite,⁶⁸ o método CVD,⁷⁵ e a síntese química.^{76,77} Ainda, o grafeno pode ser obtido através da oxidação química do grafite a óxido de grafite (Gr-O), seguida de sua exfoliação para óxido de grafeno (GO) e, finalmente sua redução a óxido de grafeno reduzido (rGO), FIGURA 11, método que o produz em larga escala porém contando com a presença de alguns grupos funcionais remanescentes que não foram totalmente removidos durante o processo de redução, bem como uma alta concentração de defeitos estruturais.⁷⁸ O processo de redução do GO a rGO é um dos principais fatores a ser aperfeiçoado nesta rota, uma vez que tem um impacto significativo na qualidade do rGO, ou seja, em quão semelhante ele será em comparação com o grafeno pristino (em sua forma original, não oxidada).

Para além do grafeno propriamente dito, o GO também é um composto muito visado atualmente. O GO é uma folha de grafeno oxidada que contém diferentes grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, epóxidos e cetonas. A presença dos diferentes grupos funcionais permite a realização de reações químicas direcionadas, levando a diferentes possibilidades de funcionalização.^{79,80} O GO apresenta, ainda, alta dispersabilidade em água, não sendo difícil de obter folhas individualizadas.

FIGURA 11 – Esquema de formação do óxido de grafeno reduzido. Inicialmente se tem a obtenção do óxido de grafite a partir do grafite pelo método de Hummers, seguida da exfoliação ao óxido de grafeno e, por fim, da redução ao óxido de grafeno reduzido.

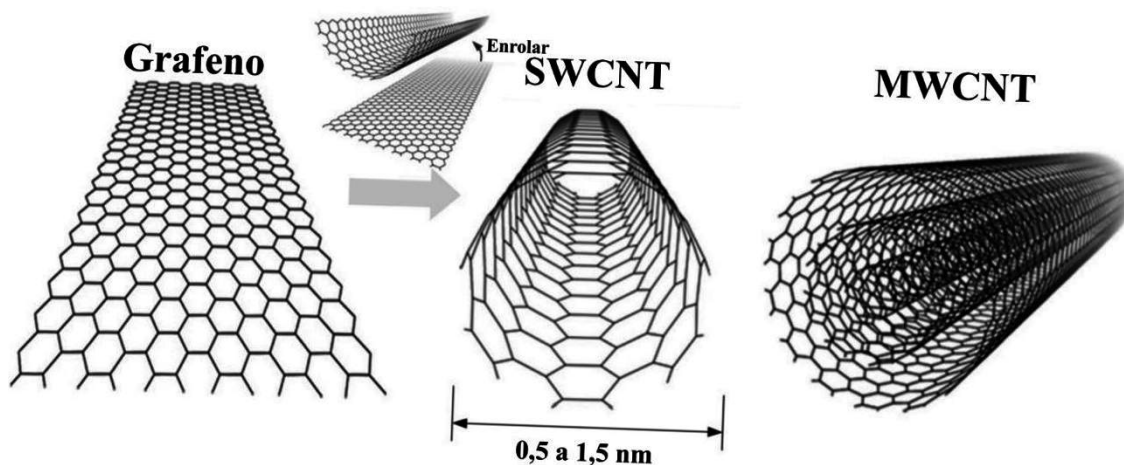


FONTE – Adaptado de Bai e colaboradores.⁸¹

1.5.2. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são atualmente descritos como e apresentam as propriedades de uma folha de grafeno enrolada em formato cilíndrico. Se o nanotubo consiste em uma única folha enrolada, é denominado nanotubo de parede única ou simples, (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotube*), apresentando diâmetros entre 0,5 e 1,5 nm. Pode também haver o enrolamento de duas até dezenas de folhas concêntricas umas às outras, formando um nanotubo de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotube*), com diâmetros que podem chegar a 100 nm dependendo do número de paredes, FIGURA 12. Apesar do pequeno diâmetro, em termos de comprimentos os NTCs variam de micrômetros até alguns milímetros. Nos MWCNT a distância entre as camadas corresponde a aproximadamente a distância interplanar no grafite, 3,35 Å.⁸² Os primeiros nanotubos, descritos por Iijima em 1991, são ilustrados na FIGURA 13a.

FIGURA 12 – Esquemas de folha de grafeno de monocamada, nanotubo de carbono de parede única (SWCNT) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).



FONTE – Adaptado de Zhao e colaboradores.⁸³

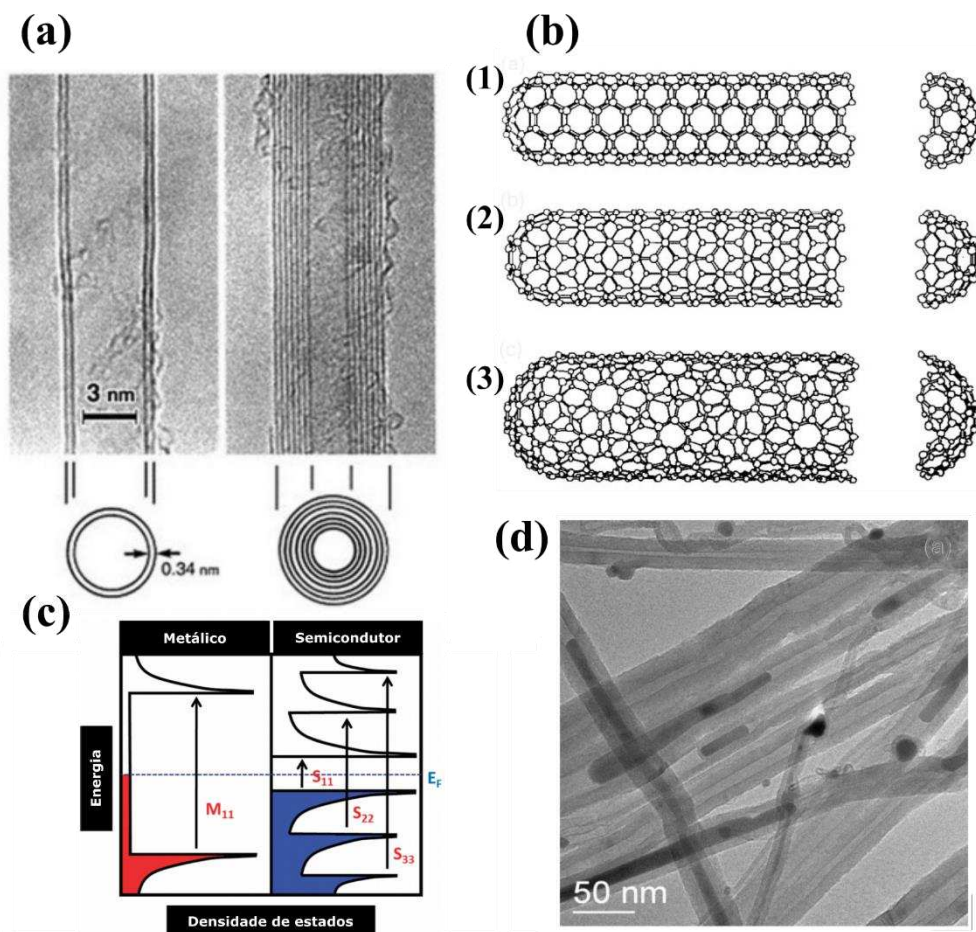
Estruturalmente, os NTCs são estruturas unidimensionais, uma vez que apresentam confinamento quântico em duas direções. Ainda, são classificados três diferentes tipos de tubo de acordo com fatores geométricos em que a folha de grafeno foi enrolada. Na estrutura hexagonal do grafeno são desenhados vetores quirais \vec{C}_h (vetores de torção), que fazem um ângulo θ chamado ângulo quiral, que assume valores de 0 a 30°. Dependendo do modo como as extremidades da folha foram conectadas, \vec{C}_h e θ assumem diferentes valores, resultando em nanotubos do tipo *armchair* ($\theta = 30^\circ$), *zigzag* ($\theta = 0^\circ$) e quiral ($0 < |\theta| < 30^\circ$), FIGURA 13b.⁸⁴ A própria existência dos NTCs se dá enquanto rede de átomos de carbono com hibridização sp^2 , sendo a ligação $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ deste material a mais forte conhecida na natureza.⁷²

Estas características estruturais lhes conferem propriedades físicas e químicas diferenciadas, com destaque para as extremas resistência e rigidez à tração, teoricamente da ordem de 100-200 GPa para SWCNT sem defeitos, entre as mais altas nos materiais conhecidos,⁸⁵ elasticidade, bem como suas altas condutividade térmica e elétrica (chegando a 10^6 S m^{-1}).⁸⁶ Ainda, apresentam uma estrutura de bandas única devido ao efeito de confinamento quântico, que restringe o movimento dos elétrons no sentido longitudinal, ocasionando picos de alta densidade de estados eletrônicos conhecidos como singularidades de van Hove. A energia dos estados eletrônicos também varia com o tipo de nanotubo em questão, bem como do ângulo quiral. Além

disso, os nanotubos de parede apresentam condutividade metálica ou de semicondutor, modulada pelas questões geométricas descritas anteriormente (FIGURA 13c), enquanto os nanotubos de paredes múltiplas sempre apresentam condutividade do tipo metálica.^{69,72}

Dentre os métodos mais utilizados para a síntese dos nanotubos de carbono estão o arco elétrico, ablação a laser e a decomposição química em fase de vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*).⁸⁷ Destes, a CVD é a mais consolidada por permitir a síntese em larga escala, bem como ter um maior controle das características estruturais dos NTCs formados, como o diâmetro, pureza e se será do tipo *single-* ou *multiwall*. O método consiste na pirólise de hidrocarbonetos na presença de catalisadores metálicos (e. g. Fe, Co, Ni), sendo a fonte de carbono carregada para um tubo de quartzo por um fluxo constante de gás inerte. No forno, o hidrocarboneto é decomposto devido à elevação de temperatura e encontra o catalisador metálico, que atua como ponto de nucleação para a formação dos NTCs. A temperatura do processo é consideravelmente mais branda comparada aos outros métodos (<1000°C, vs 1200 °C na ablação a laser e 3000-4000 °C no arco elétrico). Uma derivação deste método vem sendo empregada em nosso grupo de pesquisa para a produção de nanotubos preenchidos com espécies de ferro (ferro metálico, magnetita Fe₃O₄, cementita Fe₃C) e cobalto.⁸⁸ Neste método, um composto organometálico assume as funções de fonte de carbono e catalisador e a síntese ocorre em um forno tubular com duas regiões. Na primeira parte do forno é utilizada uma temperatura de 300 °C, na qual ocorre a sublimação do material. Ele é então carregado por um fluxo de Ar até a segunda região, com temperatura de 900 °C, onde ocorre sua decomposição e formação dos NTCs. Um nanotubo do tipo NTC-Fe, preenchido com espécies de ferro, sintetizado por nosso grupo é mostrado na FIGURA 13d.

FIGURA 13 – MWCNT obtidos por Iijima em 1991 em (a). Valor de $\theta = 30^\circ$ (nanotubo armchair) (1), $\theta = 0^\circ$ (nanotubo zigzag) (2) e (c) valor genérico B sendo $0 < |\theta| < 30^\circ$ (nanotubo quiral) (3) em (b). Representação esquemática da densidade eletrônica de estados de um SWCNT semicondutor (esquerdo) e metálico (direito) e as possíveis transições entre as singularidades de van Hove. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos preenchidos com espécies de ferro sintetizados no GQM em (d).



FONTE – Adaptado de Iijima,⁶⁷ Dresselhaus,⁸⁹ Hodge⁹⁰ e Nossol.⁹¹

Considerando todas as propriedades descritas, não é difícil entender por que os NTCs vêm sendo extensivamente empregados em diversos campos da ciência e tecnologia. Dentre seus muitos usos, os nanotubos podem ser empregados em diversas partes de uma DSSC. O destaque vai para seu uso no contraeletrodo, pois, assim como a platina, os nanotubos apresentam alta condutividade e alta atividade catalítica, sendo mais resistentes à corrosão do iodo que o metal. O número de trabalhos publicados anualmente ultrapassa os dez mil, com resultados que variam de iguais, levemente inferiores ou até mesmo superiores à Pt.^{40,92} Diversas combinações de NTC vêm sendo

testadas, com MWCNTs, SWCNTs e nanocompósitos entre nanotubos e polímeros e diferentes materiais. Comparativamente, Drygala e colaboradores atingiram uma eficiência de 1,97% com NTCs vs 2,53% Pt⁹³ e Yilmaz et al 7,13% vs 6,29%.⁹⁴ Os NTCs também têm presença marcada no fotoanodo, com o intuito de diminuir a taxa de recombinação nas células com TiO₂. Nesse caso é feita uma combinação de NTCs com o próprio TiO₂ ⁹⁵ ou com outros fotoanodos, *e.g.* ZnO, SnO₂ e In₂O₃, aumentando a eficiência das células. A propriedade dos nanotubos que possibilita essa aplicação é sua estrutura unidimensional, que facilita o transporte eletrônico, promovendo-o diretamente no tubo, sem passar pelas partículas do óxido semiconductor. Ainda, a alta área superficial de sua estrutura facilita o ancoramento das moléculas do corante e sua incorporação junto aos óxidos tende a deixar a estrutura mais porosa.⁹⁶ Por fim, se tem ainda o uso de nanotubos no próprio eletrólito, com o efeito de aumentar a condutividade iônica.⁹⁷

Considerando as propriedades descritas e a variedade de materiais passíveis de serem obtidos, os nanomateriais de carbono vêm sendo cada vez mais explorados nos âmbitos de ciência e tecnologia, apresentando um número crescente de publicações na literatura, tanto na forma isolada quanto em nanocompósitos com diferentes tipos compostos.^{69,72,98}

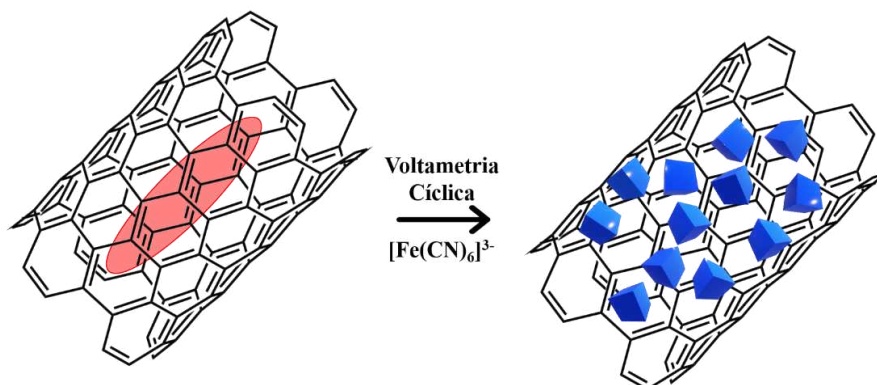
1.6. Compósitos entre hexacianometalatos e nanomateriais de carbono

Entre as inúmeras possibilidades de combinação para os materiais de carbono, (*e.g.* polímeros,⁹⁹ metais,¹⁰⁰ óxidos,¹⁰¹ entre outros) este trabalho tem como foco os hexacianometalatos. Dentre os compósitos descritos na literatura destacam-se os preparados entre azul da Prússia e análogos e nanotubos de carbono ou grafeno. As altas resistências mecânicas dos materiais de carbono promovem um incremento na estabilidade do AP e AAP, contornando o principal empecilho encontrado para sua aplicação. Além disso, as altas condutividades dos NTCs e do grafeno melhoram a do AP e AAP, produzindo materiais não somente mais estáveis, como totalmente novos, únicos e com diferentes propriedades quando comparados aos iniciais.^{65,102}

O GQM-UFPR possui uma extensa experiência no estudo da obtenção destes nanocompósitos, que culminou no desenvolvimento de uma rota simples e prática para

sua formação. A rota consiste na formação de AP e AAP a partir de uma reação química heterogênea entre espécies metálicas (Fe, Co) contidas nas cavidades de nanotubos de carbono e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução, como mostrado na FIGURA 14.⁹¹ É interessante destacar que este procedimento leva, de uma maneira fácil, a obtenção de filmes finos e transparentes de alta qualidade.^{44, 65, 91, 103-108}

FIGURA 14 – Crescimento de Azul da Prússia em nanotubo de carbono preenchido com ferro.



Fonte – Adaptado de Husmann³²

A rota foi publicada em 2009 e de lá para cá o grupo seguiu aperfeiçoando tanto a preparação (elucidando mecanismos e estudando condições de eletrodeposição distintas, que permitem um crescimento controlado do AP e análogos), quanto a caracterização e estudo de aplicação destes compósitos, que já foram aplicados no grupo e/ou na literatura como cátodos de baterias,^{65,109,110} sensores eletroquímicos,¹¹¹ materiais eletrocromicos,¹¹² entre outros. Mais recentemente, a rota foi ampliada para a preparação de compósitos a base de grafeno, utilizando como materiais de partida filmes de rGO decorados com nanopartículas de cobre, levando ao compósito rGO/CuAAP,¹¹³ ou o grafeno sintetizado quimicamente contendo óxido de ferro como subproduto, levando ao compósito grafeno/AP.¹⁰⁹

Este trabalho tem o intuito de ampliar os métodos para a obtenção dos compósitos a base de grafeno, tendo como ideia de partida também decorar as folhas de GO, no entanto baseada na incorporação dos cátions metálicos Fe^{3+} e Cu^{2+} . Os cátions reagem posteriormente com espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução para produzir GO/AP e GO/CuAAP. Diversos trabalhos vêm sendo reportados na literatura tratando da

incorporação de cátions na estrutura do GO,¹¹⁴⁻¹¹⁹ através de diferentes processos de adsorção ou via troca iônica, visando aplicação em membranas de troca iônica,^{120,121} materiais para purificação de água¹²² e processos de dessalinização.^{123,124} Até onde se sabe, o apresentado nesta dissertação é o primeiro trabalho a mostrar a utilização de filmes de GO modificados com cátions metálicos diretamente no preparo de materiais avançados como estes nanocompósitos.

1.7.Filmes finos

Até aqui foi citada diversas vezes a obtenção de compósitos na forma de filmes finos. É interessante que os materiais para uso em células solares, bem como diversas outras aplicações, estejam processados desta forma, ou seja, organizados bidimensionalmente em uma estrutura contínua, com espessuras variando entre dezenas de nanômetros até alguns micrometros, depositados sobre diferentes materiais conhecidos como substratos. Este interesse se deve ao fato de que processar um material na forma de filme fino lhe confere propriedades físicas como as ópticas e elétricas únicas, uma vez que o diagrama de forças que age sobre ele é completamente diferente do material em sua forma *bulk*.¹²⁵

Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos diversos métodos para a deposição de filmes finos, sendo divididos em métodos físicos e químicos. Dentre os físicos destacam-se as técnicas de evaporação e pulverização, e entre os químicos os métodos sol-gel e deposição química a vapor. Apesar de permitirem a deposição de filmes homogêneos e de alta qualidade, os métodos clássicos não são adequados para materiais compósitos, principalmente se um dos componentes é um material orgânico, e em muitos casos não permitem a deposição em substratos plásticos (devido ao uso de altas temperaturas), limitando assim a possibilidade de utilização em dispositivos flexíveis.¹²⁶

Nesse sentido, o GQM-UFPR desenvolveu um método bastante eficiente e simples de depositar filmes de diferentes materiais, baseado em interfaces entre líquidos imiscíveis.¹²⁷ Nessa rota, o sólido a ser depositado migra espontaneamente para a interface líquido/líquido (L/L) e se comporta como um filme maleável, que pode facilmente ser transferido e depositado sobre diferentes substratos. Essa técnica vem

sendo utilizada com sucesso para diferentes materiais, tanto voltada para a obtenção de filmes, quanto para suas aplicações em baterias, células solares, sensores, catalisadores, materiais eletrocromicos, dentre outros.^{67,72,73,128}

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver novas rotas de preparação de filmes finos de nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono (grafeno, nanotubos), azul da Prússia e seu análogo de cobre, e óxido de titânio, e estudar a aplicação do nanocompósito ternário nanotubos de carbono/azul da Prússia/óxido de titânio como componente em células solares sensibilizadas por corante.

2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar e caracterizar nanocompósitos entre azul da Prússia, dióxido de titânio e nanotubos de carbono na forma de filmes finos, adotando diferentes proporções entre os componentes;
2. Realizar medidas de fotocorrente dos nanocompósitos;
3. Construir e estudar o desempenho de células solares baseadas nos materiais sintetizados;
4. Preparar filmes de GO utilizando o método interfacial líquido-líquido;
5. Realizar a inserção dos cátions metálicos Fe^{3+} e Cu^{2+} no GO e promover a redução das espécies para se obter filmes de rGO/Fe e rGO/Cu;
6. Formar azul da Prússia e hexacianoferrato de cobre nos filmes preparados *via* deposição eletroquímica;
7. Caracterizar os materiais preparados por técnicas espectroscópicas, microscópicas e eletroquímicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes grafite (Graflake, Nacional de Grafite, 90%), KMnO_4 (Synth, 99%), H_2SO_4 (Anidrol, 98%), NaNO_3 (Vetec), H_2O_2 (Vetec, 30%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics), NaBH_4 (Acros Organics, 98%), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sigma-Aldrich e Vetec), KCl (Vetec), KI (Vetec), TiO_2 (Aldrich) e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth, 98%) foram utilizados sem tratamento prévio. O TiO_2 utilizado foi o P25, contendo uma mistura entre duas fases cristalinas, sendo a proporção informada de 75% de anatase e 25% de rutila.

O solvente tolueno (Aldrich e Neon) foi utilizado como recebido. A anilina (Synth) foi bidestilada sob pressão reduzida. As soluções e dispersões foram preparadas com água deionizada, utilizando um sistema de purificação mili-Q ultra pure com $R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

3.2. Preparação de materiais

3.2.1. Síntese do óxido de grafeno

A síntese do GO foi feita através de uma modificação no método de Hummers.^{129,130} Inicialmente foi preparado o óxido de grafite (Gr-O). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,0 g de grafite, 46 mL de H_2SO_4 e 1,0 de NaNO_3 , misturados sob agitação em baixa temperatura, utilizando banho de gelo, por um período de 15 minutos. A este sistema foram adicionados lentamente 6,0 g de KMnO_4 , após os quais seguiu-se agitação por 75 minutos ainda em baixa temperatura. Em seguida foram adicionados lentamente 92 mL de água destilada a temperatura ambiente e 280 mL de água destilada a aproximadamente 100 °C. Por fim, 10 mL de uma solução 30% de H_2O_2 foram adicionados, e a mistura foi deixada sob agitação por 30 minutos. O sólido obtido apresentou coloração preta, foi filtrado, lavado repetidas vezes com uma solução 10% de HCl e, posteriormente, com água destilada até atingir pH neutro, sendo então seco a 70°C por 24 horas. Logo após, o Gr-O foi esfoliado para a obtenção do GO. Para tal, ele foi disperso em água utilizando uma proporção de 1 mg mL^{-1} , em ultrassom de banho (Unique, 37 kHz de frequência e 154 W de potência) por 90 minutos. A dispersão formada foi posteriormente centrifugada a 3500 rpm por 90 minutos,

resultando em uma dispersão de coloração marrom que foi caracterizada e utilizada para o preparo dos filmes finos de GO.

3.2.2. Preparação de filmes finos de GO/Fe³⁺ e GO/Cu²⁺

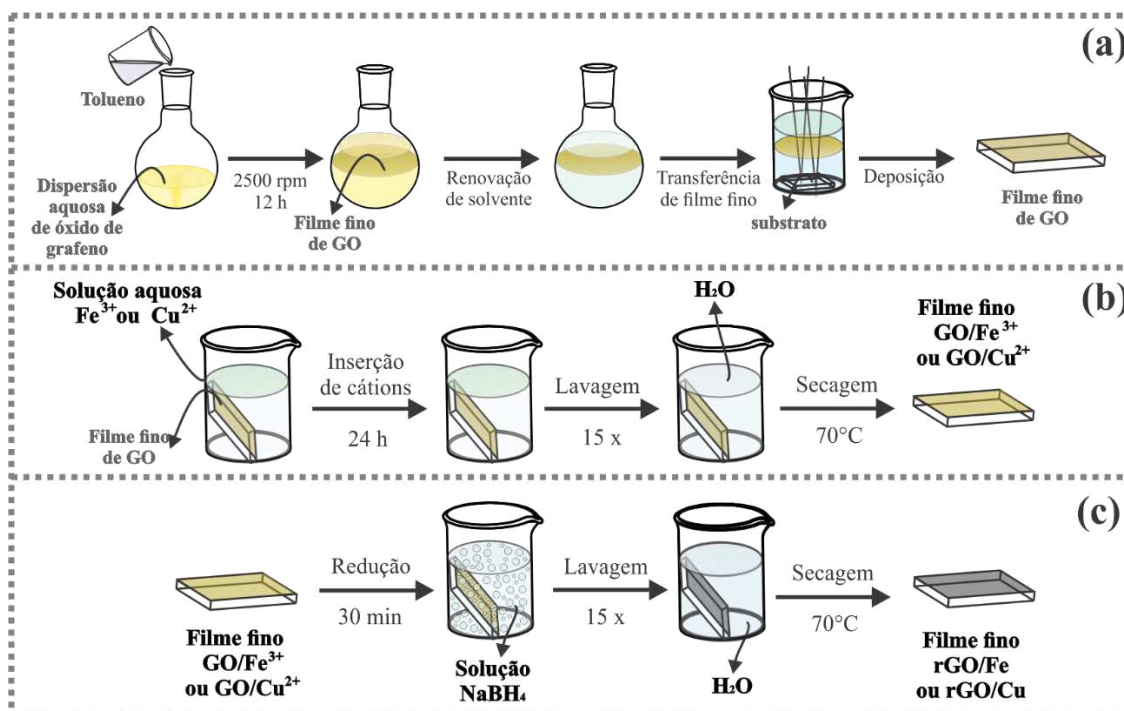
Filmes finos de GO foram preparados utilizando a rota interfacial líquido-líquido desenvolvida em nosso grupo de pesquisa.¹²⁷ Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 30 mL da dispersão de GO em concentração 0,4 mg mL⁻¹ e 20 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob agitação a 2500 rpm por 12 horas, após as quais houve a formação de um filme fino auto suportado na interface, que foi transferido para um béquer, depositado em substrato de FTO com auxílio de uma haste e seco a 70°C, FIGURA 15a.

Em seguida foi realizada a etapa de inserção dos cátions, na qual os filmes foram imersos em soluções aquosas 0,1 mmol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃ ou Cu(NO₃)₂ durante 24 horas, FIGURA 15b. Após este período os filmes foram lavados com água destilada diversas vezes e secos a 70°C. As amostras obtidas neste procedimento serão referidas como GO/Fe³⁺ e GO/Cu²⁺.

3.2.3. Preparação de filmes finos de rGO/Fe e rGO/Cu

Para o processo de redução química, os filmes GO/Fe³⁺ e GO/Cu²⁺ foram imersos em uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de NaBH₄ por 30 minutos. Após este período os filmes foram lavados com água destilada e secos a 70°C, FIGURA 15c. As amostras obtidas neste procedimento serão referidas como rGO/Fe e rGO/Cu.

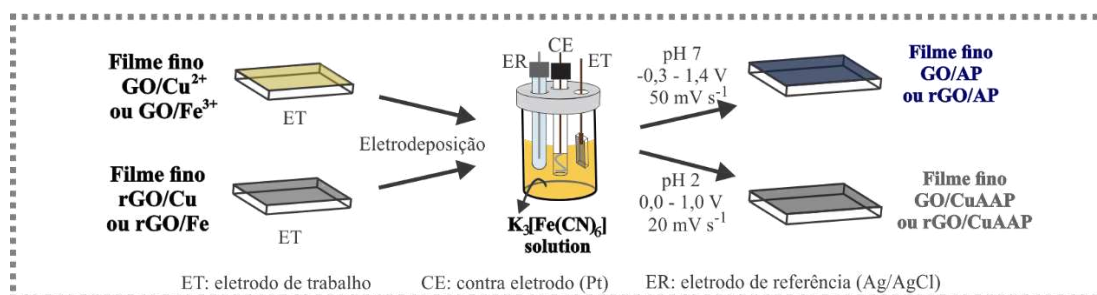
FIGURA 15 – Esquema da formação e deposição dos filmes finos de GO em (a); reação de inserção dos cátions e formação dos filmes GO/Fe^{3+} e GO/Cu^{2+} em (b) e reação de redução e formação dos filmes finos de rGO/Fe e rGO/Cu em (c).



3.2.4. Eletrodeposição de AP e CuAAP

Para a formação dos compostos de GO e rGO com AP e CuAAP, os filmes GO/Fe^{3+} , GO/Cu^{2+} , rGO/Fe e rGO/Cu foram utilizados como eletrodos de trabalho em uma célula eletroquímica de três eletrodos convencional, com Ag/AgCl como eletrodo de referência, Pt como contra eletrodo e solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ como eletrólito. As condições de eletrodeposição são ilustradas na FIGURA 16 e sumarizadas na TABELA 1.

FIGURA 16 – Esquema da eletrodeposição para os filmes de AP e CuAAP.



Foi realizado um processo de eletrodeposição por voltametria cíclica, em que foram realizados 100 ciclos na faixa de potencial -0,3 a 1,4 V, em pH 7 e 50 mV s^{-1} para

os compósitos com AP e na faixa de 0,0 a 1,0 V, em pH 2 e 20 mV s⁻¹ para os compósitos com CuHCF. Este procedimento leva então a obtenção das quatro amostras de interesse neste trabalho, sendo: GO/AP, GO/CuAAP, rGO/AP e rGO/CuAAP.

TABELA 1 – Condições experimentais adotadas para eletrodeposição de hexcianometalatos.

Compósito	Eletrodo de trabalho	Janela de potencial / V	pH	Vel. de varredura / mV s ⁻¹
GO/AP	GO/Fe ³⁺	-0,3 a 1,4	7	50
GO/CuHCF	GO/Cu ²⁺	0,0 a 1,0	2	20
rGO/AP	rGO/Fe	-0,3 a 1,4	7	50
rGO/CuHCF	rGO/Cu	0,0 a 1,0	2	20

Para todos os compósitos foram realizados 100 ciclos de voltametria cíclica em modo normal, com solução 0,1 mol L⁻¹ KCl e 1,0 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] como eletrólito.

3.2.5. Preparação de filmes finos do compósito com nanotubos de carbono, azul da Prússia e TiO₂

O primeiro passo para a formação do compósito de três materiais é a síntese do compósito NTC/TiO₂ na forma de filme fino. O compósito foi preparado seguindo a rota interfacial líquido/líquido, usando como fases tolueno e água.^{44,65} Para tal, x mg (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ou 0,5) de nanotubos de carbono (do tipo multi-paredes e tendo suas cavidades preenchidas com espécies de ferro, sendo previamente sintetizados em nosso grupo de pesquisa,⁸⁸ e aqui referidos de maneira simplificada como NTC) foram adicionados em um balão de fundo redondo de 50 mL, seguidos de 20 mL de tolueno. O sistema foi mantido em ultrassom em banho de gelo por 90 minutos, formando uma dispersão. Em paralelo, 0,5 mg de TiO₂ foi adicionado em um béquer de 50 mL, juntamente com 20 mL de água ultrapura. Foi preparada uma dispersão do TiO₂ em ultrassom de ponta (Cole-Palmer, 20 kHz de frequência e 500 W de potência), por um período de 10 minutos, com 40% de amplitude e utilizando pulsos ligado/desligado de 50/10s. Essa dispersão foi adicionada a um outro balão e mantida sob agitação a 2500 rpm. Em seguida adicionou-se a dispersão de NTC-Fe recém preparada ao sistema sob agitação. A agitação foi mantida a 2500 rpm por 2 horas, após as quais se tem a formação de filme fino na interface. O filme é então transferido para um substrato de

vidro recoberto com ITO e seco em mufla a 200 °C por 2 horas. O preparo do filme é ilustrado na FIGURA 17.

FIGURA 17 – Esquema de síntese e deposição de filme fino de nanotubo de carbono e TiO₂.



A formação do azul da Prússia foi feita por *via* eletroquímica, mediante eletrodeposição por voltametria cíclica. O filme NTC-Fe/TiO₂ foi utilizado como eletrodo de trabalho em um sistema de três eletrodos, sendo Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹ o eletrodo de referência e Pt como contra eletrodo. Foram realizados 100 ciclos, a 50 mV s⁻¹, numa faixa de potencial de -0,3 a 1,4 V e solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] 1.0 mmol L⁻¹ em pH 7 como eletrólito. Após a eletrodeposição, o filme foi lavado com água e seco em estufa a 70 °C por 3 horas.

O conjunto de amostras gerado será tratado a partir deste ponto segundo a nomenclatura apresentada na TABELA 2, em que a sigla **NTA** representa o compósito Nanotubo/TiO₂/Azul da Prússia.

TABELA 2 – Nomenclatura adotada para as amostras dos compósitos NTC/TiO₂/AP.

Quantidade de NTC utilizada / mg	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Nome da amostra	NTA 1	NTA 2	NTA 3	NTA 4	NTA 5

3.2.6. Preparo do filme NTC/PANI – contra eletrodo para dispositivo

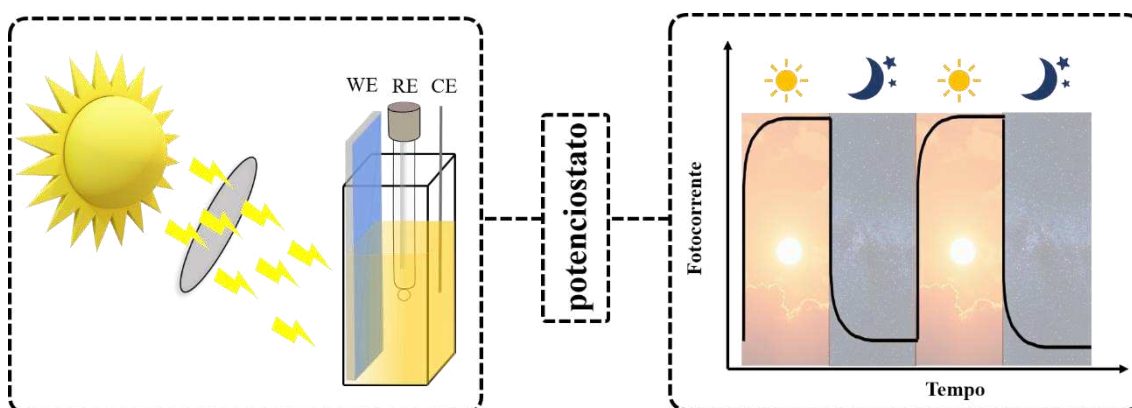
O primeiro contra eletrodo utilizado para teste do dispositivo é um compósito entre nanotubo de carbono e polianilina. A síntese foi feita adotando o procedimento desenvolvido no GQM-UFPR.^{127,131} Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 20 mL de solução H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, 10 µL de polianilina e 6,4 mg do sal

persulfato de amônio. Em paralelo, foi feita uma dispersão de 0,3 mg de NTC em 20 mL de tolueno em ultrassom de banho durante 1 hora. A dispersão preparada foi adicionada ao balão e o sistema mantido sob agitação por um período de 22 horas, após as quais nota-se a formação de um filme fino de coloração verde na interface, que foi transferido para um béquer e depositado em substrato de ITO.

3.3. Medidas foto eletroquímicas

Estes estudos foram realizados no Departamento de Física da UFPR, no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), coordenado pela professora Lucimara Roman. O esquema das medidas realizadas e do resultado esperado para a fotocorrente gerada é mostrado na FIGURA 18.

FIGURA 18 – Esquema do experimento realizado para as medidas de fotocorrente, em que o Sol representa a lâmpada de xenônio, a elipse em cinza representa o filtro AM 1.5 e a cubeta a cela eletroquímica utilizada. O gráfico de fotocorrente pelo tempo indica o perfil esperado para o comportamento da corrente na presença e na ausência de iluminação.



FONTE – O autor (2021)

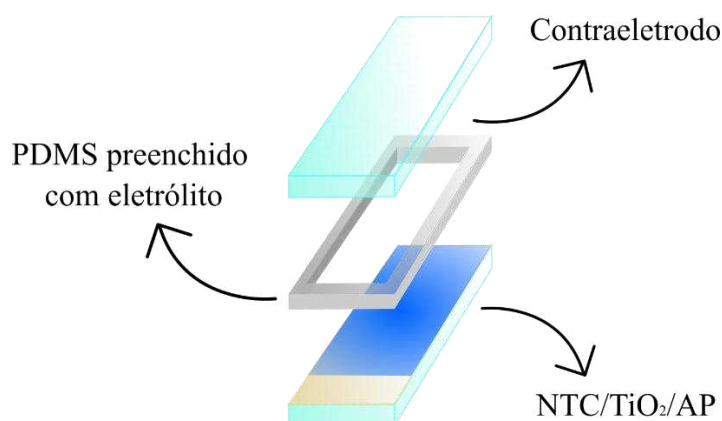
Foi montado um sistema de três eletrodos, no qual a cela eletroquímica utilizada foi uma cubeta de quartzo. Os filmes NTC/TiO₂/AP foram utilizados como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl 3,0 mol L⁻¹ como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo. O eletrólito foi uma solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ KCl, 10,0 mmol L⁻¹ KI e 1,0 mmol L⁻¹ I₂. As medidas eletroquímicas foram feitas no potenciostato portátil PalmSens, controlado pelo software PSTrace 4.6. A fonte de luz utilizada para simular a irradiação solar foi uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 calibrada para uma irradiação total de 1 sol (100 W/cm²). Ainda, foi acoplado um filtro AM 1.5 no intuito de simular

as perdas de radiação que ocorrem na atmosfera. A fotocorrente foi acompanhada pelo tempo em ciclos de claro e escuro, em um experimento de cronoamperometria, com aplicação de um potencial constante.

3.4. Construção do dispositivo fotovoltaico

Os dispositivos fotovoltaicos foram construídos utilizando uma estrutura do tipo sanduíche, em que foi feita a sobreposição de três camadas distintas: um eletrodo fotossensibilizante – o compósito NTC/AP/TiO₂ -, uma camada de eletrólito e um contra eletrodo, como ilustrado na FIGURA 19. Os filmes de fotossensibilizante e contra eletrodo foram depositados em um substrato de ITO de dimensões 2,5 x 1,0 cm. Entre eles é inserido um suporte de polidimetilsiloxano (PDMS), utilizado como reservatório para o eletrólito. O PDMS foi sintetizado adicionando 10 g do silicone *elastomer base* e 1 g do silicone *elastomer curing agent* em uma placa de Petri de 9,5 cm de diâmetro, misturados durante 5 minutos com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, aguardou-se até que todas as bolhas formadas durante a mistura desaparecessem e polímero formado foi seco a 100 °C por 3 horas. Foi recortado um quadro de 2,0 x 1,0 cm na parte externa e 1,6 x 0,7 cm na parte interna com 1 mm de espessura.

FIGURA 19 – Esquema da montagem do dispositivo fotovoltaico.



FONTE – O autor (2021)

3.5. Instrumentação

Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento Shimadzu, modelo XRD – 6000, em modo normal, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando um passo de $0,02^\circ$ (2θ) para as amostras de pó, alocadas sobre porta amostras de vidro. Para os filmes finos foi utilizado um acessório para medidas de filmes finos, com tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e ângulo de incidência $\theta = 0,1$.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio TESCAN, modelo MIRA FEG-SEM. Foram utilizados detectores de elétrons secundários (SE e *In-Beam*) e um detector da OXFORD Instruments para análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras de pó foram preparadas em porta amostras de alumínio, nos quais se colou uma fita de carbono e sobre a fita foram diretamente colocadas as amostras.

Os espectros de FTIR foram adquiridos em um espectrômetro BRUKER, Invenio R, utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada, do inglês *Attenuated total reflectance* (ATR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 128 scans. A amostra é diretamente inserida no acessório para análise, sem preparação prévia.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos em espectrofotômetro Shimadzu UV-2450.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro confocal WITec Alpha 300R, localizado no Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologia - MackGraphe, na Universidade Presbiteriana Mackenzie em São Paulo. Foi utilizada a linha de excitação de 532 nm, potência de 2,5 mW e resolução de $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB, controladas pelo software GPES versão 4.9. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB, controladas pelo software NOVA versão 1.4. O tratamento dos dados foi feito utilizando o software NOVA versão 2.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São mostrados neste trabalho diferentes compósitos entre materiais de carbono e hexacianometalatos, confeccionados pensando em aplicações voltadas para a área de energia. Serão apresentados inicialmente os resultados focados na confecção do dispositivo fotovoltaico, baseado em compósitos entre nanotubos de carbono, TiO_2 e AP, incluindo a caracterização dos materiais, seu desempenho nas medidas de fotocorrente e as configurações pensadas para a célula solar. Em seguida serão mostrados os resultados envolvendo a obtenção de compósitos entre GO e rGO e AP e CuAAP, com esta parte do trabalho estando mais focada no desenvolvimento de uma rota sintética simples e fácil para a obtenção de materiais avançados.

Com estes dois focos é interessante ressaltar o coração da química de materiais, em que tanto a natureza quanto os métodos de preparação de compostos têm implicação direta nas propriedades e possíveis aplicações.

4.1. Nanotubos de Carbono/ TiO_2 /Azul da Prússia

Como mostrado anteriormente, os nanotubos de carbono se mostraram altamente eficientes na estabilização do azul da Prússia e seus análogos, permitindo a utilização destes compósitos em diversas aplicações. Além disso, os NTCs mostram uma relação muito íntima quando combinados com o TiO_2 , gerando compósitos com elevadas áreas superficiais, atividade catalítica e estabilidade, utilizados em células solares, para evolução de hidrogênio, remoção de contaminantes em água, dentre outros.¹³²⁻¹³⁴ Nesse sentido, esse trabalho visou a preparação de compósitos ternários entre os três materiais, buscando alavancar toda sua potencialidade. O método de preparação utilizado deve promover uma relação muito próxima entre os três, de forma que diminua efeitos de recombinação de carga e aumente a mobilidade dos portadores quando utilizados em DSSCs.

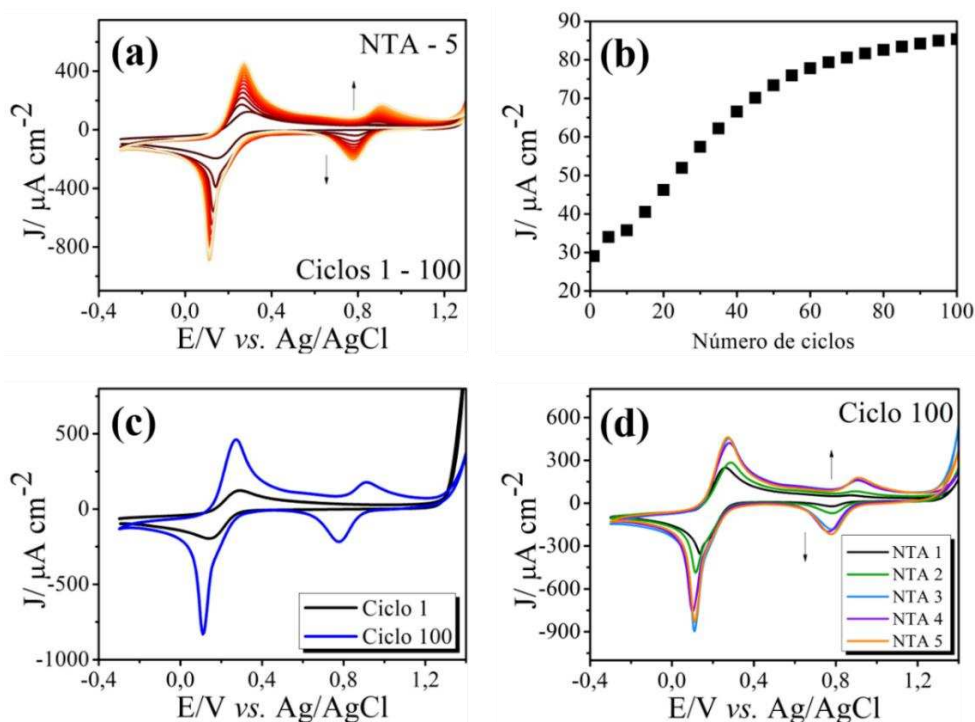
Para esta etapa foram preparadas 5 diferentes amostras, alterando-se a quantidade de NTC utilizada e mantendo-se todas as demais condições de síntese essencialmente idênticas, a fim de verificar a influência da proporção de NC/ TiO_2 nas propriedades dos compósitos preparados. É importante destacar que aumentando a quantidade de nanotubos, aumenta-se também a quantidade de um dos reagentes para a

Resultados e Discussão

eletrossíntese de AP (Fe^{3+} , encapsulado nos NTCs). Como há excesso de ferricianeto na solução eletrolítica, espera-se com isso que a quantidade de AP eletrodepositado seja diretamente proporcional à quantidade de NTCs, mantendo-se os outros componentes constantes.

O primeiro dado a se analisar acerca destes compósitos é o crescimento do azul da Prússia sobre os filmes de NTC/ TiO_2 , feito por via eletroquímica. Para tal, na FIGURA 20a é ilustrado o voltamograma completo do processo de eletrodeposição em NTA-5, no qual são observados os 100 ciclos voltamétricos realizados. Na FIGURA 20b se mostra o 1º e o 100º ciclos apenas, em que se nota que no primeiro existe somente o processo redox ferro/ferricianeto em $E_{1/2} = 0,21$ V das espécies presentes em solução, enquanto no centésimo, além desse mesmo processo, se soma o processo de interconversão entre azul da Prússia e branco da Prússia, deslocando $E_{1/2}$ para um valor menor, de 0,19 V, característico para $\text{AP} \leftrightarrow \text{BP}$.⁴⁵ Além disso, com o número de ciclos, começa a aparecer um segundo processo redox, típico da interconversão azul da Prússia-verde de Berlin, em $E_{1/2} = 0,84$ V.

FIGURA 20 – Perfis de voltametria cíclica obtidos em solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 7, 50 mV s^{-1} para os diferentes compósitos. São mostrados os 100 ciclos realizados para NTA 5 em (a), detalhe do 1º e 100º ciclos para NTA 5 em (c). Em (b) se tem a densidade de corrente em função do número de ciclos para NTA-5. Em (d) são mostrados os 100º ciclos para os compósitos NTA 1, NTA 2, NTA 3, NTA 4 e NTA 5.



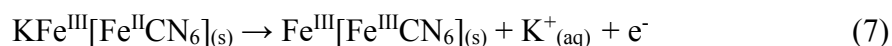
Resultados e Discussão

Na FIGURA 20c é ilustrada a proporcionalidade direta da densidade de corrente do pico catódico em 0,11 V com o aumento do número de ciclos, indicando o aumento das espécies ativas, ou seja, que o AP vai sendo continuamente formado ao longo dos ciclos voltamétricos, enquanto as espécies de ferro presentes nos NTCs são consumidas. Este resultado é característico e esperado para um processo de eletrodeposição, em que os compostos responsáveis pelos pares redox são continuamente formados na superfície do eletrodo com o decorrer dos ciclos eletroquímicos.¹³⁵ Esse comportamento foi observado para todas as cinco amostras de NTA estudadas. Um comparativo entre os centésimos ciclos voltamétricos de cada uma das amostras é apresentado na FIGURA 20d, na qual é possível notar um aumento proporcional na densidade de corrente dos pares redox proporcional à quantidade de NTC utilizada em cada filme, resultado condizente com as primeiras hipóteses levantadas e que será melhor discutido posteriormente.

Detalhando um pouco mais os voltamogramas da FIGURA 20, é visto o perfil voltamétrico característico do AP, em que são observados dois processos redox distintos. O primeiro deles ocorre em um valor de $E = 0,11$ V, considerando o pico catódico, e é referente à soma da contribuição dos processos de oxidação e redução das espécies de ferro constituintes do eletrólito, caracterizando o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e da interconversão entre o AP e sua forma mais reduzida, o BP, através da redução das espécies de Fe(III) spin alto do complexo (equação 6).¹³⁶⁻¹³⁸



O segundo processo observado na FIGURA 20a, com $E = 0,7$ V é a primeira evidência de formação do AP durante os diferentes ciclos eletroquímicos, uma vez que o primeiro processo já é observado mesmo sem a presença do complexo. Ele é descrito pela equação 7, que caracteriza a oxidação do composto de sua forma AP para o verde de Berlin, e é relativo aos processos redox envolvendo as espécies de Fe(II) spin baixo.^{137,138}

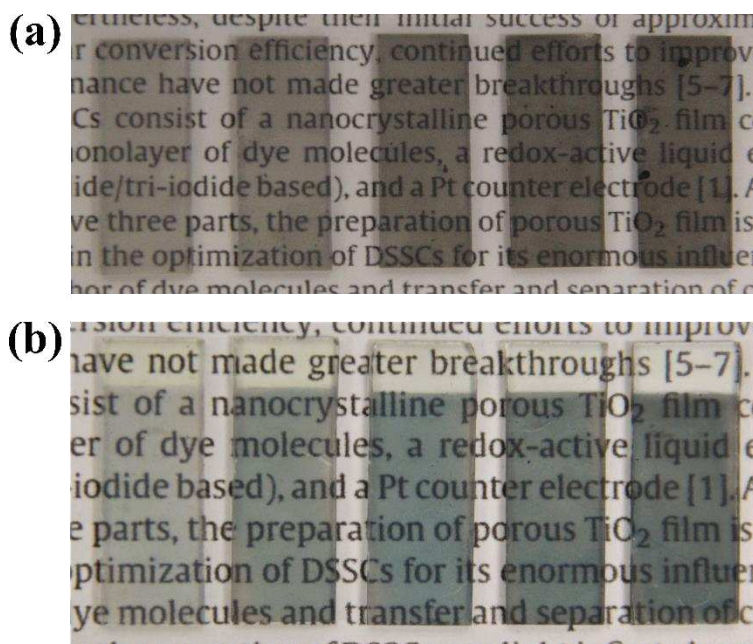


Na FIGURA 21 estão fotografias digitais dos filmes antes (FIGURA 21a) e depois (FIGURA 21b) o processo de eletrodeposição. A mudança da coloração acinzentada típica de filmes de NTCs em (a), para a coloração azul nos filmes após eletrodeposição em (b) é mais uma evidência da formação do AP. É interessante

Resultados e Discussão

ressaltar a alteração da intensidade da coloração, ficando mais intensa conforme a proporção de NTC-Fe utilizada na preparação dos filmes aumenta de 0,1 para 0,5 mg, da esquerda para a direita, tanto antes (cinza/preto) quanto depois (azul) da eletrodeposição.

FIGURA 21 – Imagem dos filmes de NTC/TiO₂ em (a) e NTC/TiO₂/AP em (b). Da esquerda para a direita se tem os filmes NTA 1, NTA 2, NTA 3, NTA 4 e NTA 5, respectivamente.



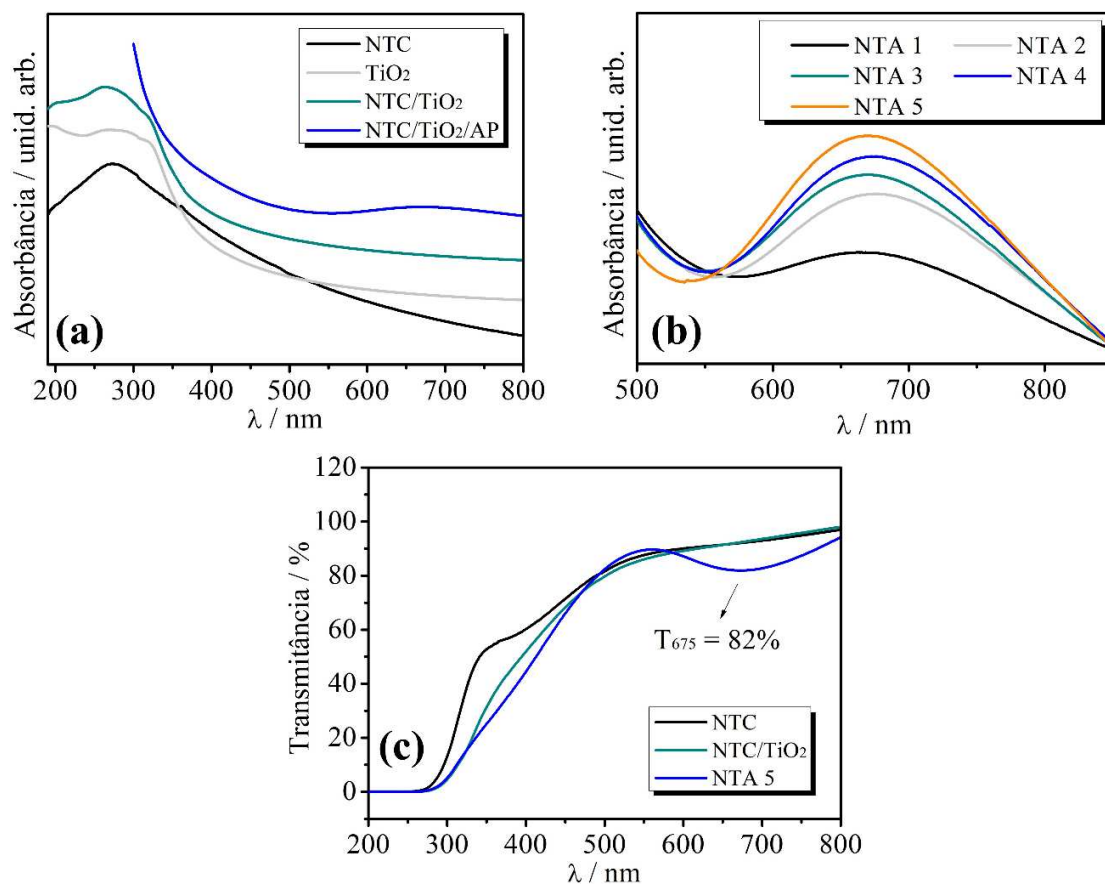
Ainda, é importante ressaltar a transparência e homogeneidade apresentadas pelos filmes, fatores essenciais para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Pensando em termos de dispositivo, um filme não homogêneo acarreta numa diminuição da eficiência de conversão da célula solar, uma vez que prejudica o transporte e diminui a mobilidade dos portadores de carga. A transparência dos materiais é desejada para aplicações ópticas no geral, pois se relaciona com a facilidade de propagação da luz no meio, sendo que a luz se propaga adotando uma trajetória regular em materiais transparentes, irregular em materiais translúcidos e não se propaga em materiais opacos.

Seguindo a caracterização dos filmes, os espectros UV-Vis são ilustrados na FIGURA 22. Em (a) são mostrados os espectros de absorbância para amostras de NTC somente, TiO₂, NTC com TiO₂ e para o compósito NTC/TiO₂/AP, mais especificamente NTA 5, sendo os três primeiros adquiridos em substratos de quartzo e o último em vidro/ITO. A absorção do substrato de vidro recoberto com ITO tem início já fora da região do visível, característica essencial para um eletrodo utilizado em dispositivos

Resultados e Discussão

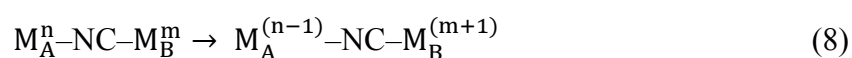
fotovoltaicos. Devido à alta absorção do vidro na região do UV, o espectro foi cortado em 300 nm para melhor definição. Além disso, o ITO é transparente, permitindo a passagem da luz para a camada fotossensibilizante, confirmando-o como um substrato adequado para esta aplicação.¹³⁹ Sua absorção na região do ultravioleta impede a análise das bandas do compósito nesta região, sendo por isso as amostras possíveis analisadas em quartzo. Para o filme de NTC foi observada uma única banda, em 271 nm, devido à absorção π - π^* característica deste material.¹⁴⁰ Para o TiO_2 se tem uma banda em 324 nm e no compósito NTC/ TiO_2 é possível observar a presença de uma banda em 264 nm e um ombro em 320 nm, referentes ao NTC e ao TiO_2 , respectivamente. É interessante ressaltar que ambas as bandas sofreram um deslocamento para menores comprimentos de onda no compósito quando comparadas aos materiais isolados, indicando que houve um aumento na energia das transições características.^{141,142}

FIGURA 22 – Espectros UV-Vis dos filmes NTC/ TiO_2 /AP. Comparação dos espectros de NTC, NTC/ TiO_2 e NTC/ TiO_2 /AP em (a). Comparação das amostras de NTC/ TiO_2 /AP nas diferentes proporções de NTC utilizadas em (b).



Resultados e Discussão

Na FIGURA 22b é mostrado o detalhe da banda em 675 nm dos 5 filmes NTC/TiO₂/AP preparados, apresentando intensidades diretamente proporcionais à quantidade de NTC utilizadas. O AP é um chamado complexo de valência mista, ou intervalência. Esta categoria de composto de coordenação se caracteriza por apresentar em sua estrutura centros redox em diferentes estados de oxidação, de modo que a transferência eletrônica ocorre do centro doador, de menor número de oxidação, para o centro aceitador, de maior número de oxidação. Uma transferência eletrônica desta natureza leva a transições do tipo transferência de carga de intervalência, também chamada de transferência de carga metal-metal, e é descrita pela equação 8.¹⁴³



Nesta equação, A e B representam os íons com diferentes números de oxidação, indicando que um sofre redução enquanto o outro oxida.

Especificamente para o AP, em termos de configuração eletrônica a transição corresponde a $[Fe^{III}(t_2g)^3(eg)^2Fe^{II}(t_2g)^6] \rightarrow [Fe^{III}(t_2g)^4(eg)^2Fe^{II}(t_2g)^5]$.¹³⁶ Uma variação semelhante de intensidade desta transição foi observada anteriormente em nosso grupo, onde foi estudada a proporção dos NTC para a produção de AP visando a fabricação de sensores eletroquímicos.¹⁰³ No entanto, o valor de absorbância indicado depende de três parâmetros, segundo a Lei de Lambert-Beer: o valor do coeficiente de absortividade molar, a concentração e o caminho óptico. O coeficiente de absortividade molar é o mesmo para as 5 amostras, pois se trata dos mesmos materiais. O valor de concentração é o parâmetro de maior interesse, dado que a banda diz respeito unicamente ao AP, podendo ser utilizada para mensurar sua quantidade. No entanto, não é possível afirmar com certeza que o maior valor de absorbância obtido seja diretamente proporcional à concentração de AP, visto que o caminho óptico também é uma variável neste sistema. O caminho óptico depende da espessura do filme como um todo, considerando o ITO, o NTC, o TiO₂ e o AP. Ainda que exista um controle no procedimento de deposição dos filmes, a espessura deve ser determinada por outras técnicas a fim de relacionar de forma conclusiva o valor de absorbância com a concentração de AP. Ainda assim, o padrão observado continua sendo um indício de que existe uma maior quantidade de AP conforme se aumenta a proporção de NTC utilizada.

Uma outra informação possível de ser retirada do espectro UV-Vis é o valor de *band gap* dos materiais semicondutores. Para tal, é utilizada a equação de Planck,

Resultados e Discussão

equação 9, que relaciona o comprimento de onda da transição eletrônica com o valor de energia associado.

$$E = hc / \lambda \quad (9)$$

Na qual E corresponde a energia, h a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$), c a velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e λ o comprimento de onda da transição considerada. A transição em 324 nm para TiO₂ corresponde justamente ao *band gap* do material, aqui calculado em 3,23 eV, valor que corrobora com o reportado na literatura.¹⁴²¹⁴² O mesmo cálculo foi feito para o azul da Prússia utilizando a banda em 675 nm, levando a um valor de 1,83 eV. O valor obtido é bem próximo ao descrito na literatura para a transição localizada no ponto Γ da Zona de Brillouin, de 1,85 eV, correspondendo a diferença de energia entre a banda de valência Fe(II)-C t_{2g} e a banda de condução Fe(III)-N t_{2g}, que é a mesma transição descrita anteriormente.¹⁴⁴

Na FIGURA 22c se mostra o espectro de transmitância do NTC, do compósito NTC/TiO₂ e do compósito NTA 5, com todos os filmes depositados em ITO. Quanto maior valor o de transmitância medido, maior é a parcela da radiação que passou pela amostra. Na FIGURA 22c é possível observar um valor nulo de transmitância até os 270 nm, correspondendo à região de alta absorção do vidro. Este valor sofre um aumento considerável, chegando a 52% no início da região do visível em 400 nm e atingindo valores próximos a 100% conforme aumenta o comprimento de onda analisado para as três amostras. Comparando a região entre 300 e 400 nm, o valor de transmitância sofre uma queda quando comparados o NTC com o compósito NTC/TiO₂, justamente por ser essa a região de absorção do TiO₂. O valor de transmitância em 550 nm é de aproximadamente o mesmo para as três amostras, correspondendo a 88%. Destaca-se, ainda, a queda no valor em $\lambda = 675 \text{ nm}$, que corresponde a banda de absorção do azul da Prússia, de 92% em NTC e NTC/TiO₂ para 82% em NTA 5. Apesar da quebra, o valor continua se apresentando bem alto. Este é um parâmetro de grande importância na caracterização do dispositivo proposto neste trabalho, uma vez que a alta transmitância possibilita o enquadrar na categoria de dispositivo fotovoltaico transparente, ou TPV, do inglês *transparent photovoltaic*. Este tipo de célula solar compete com os dispositivos opacos, e vêm ganhando grande atenção da comunidade científica pois permite a substituição das janelas em diferentes tipos de edificações, eliminando a necessidade da construção de grandes estruturas nos telhados ou próximas

aos prédios para a acomodação de painéis de silício, sendo, portanto, uma simplificação tecnológica e logística.^{145,146}

Seguindo na caracterização espectroscópica, os espectros Raman são ilustrados na FIGURA 23. Na FIGURA 23a encontram-se os espectros Raman das amostras controle de NTC, TiO₂, NTC/TiO₂ e do compósito ternário NTA 1. Para o NTC são evidenciadas quatro bandas, a banda D (1349 cm⁻¹), banda G (1577 cm⁻¹), banda D' (1604 cm⁻¹) e a banda 2D (2688 cm⁻¹). Estruturalmente falando, a banda G está relacionada com os modos vibracionais da ligação C=C da rede de átomos de carbono em hibridização sp² que constitui os nanotubos, sendo característica de materiais com estrutura grafítica; as bandas D e D' são inativas no Raman (modos de respiração do anel) e surgem devido à presença de defeitos na estrutura, por exemplo regiões com átomos de carbono em hibridização sp³ que quebram a simetria do material no caso da banda D, e defeitos de borda (ligações incompletas nas bordas do nanotubo -ou das folhas de grafeno quando este é o material em questão) no caso da banda D'. A presença e consequência dos defeitos no espectro Raman será melhor discutida posteriormente. A banda D' encontra-se sobreposta à banda G, e sua atribuição foi realizada de forma mais acurada através do procedimento de deconvolução dos espectros. A banda 2D é um *overtone* ou sobretom da banda D, sendo *overtones* bandas em que a transição ocorre do estado fundamental para o 2º estado excitado, apresentando intensidade mais baixa e menor probabilidade que as que ocorrem do estado fundamental para o primeiro estado excitado.^{69,147,148}

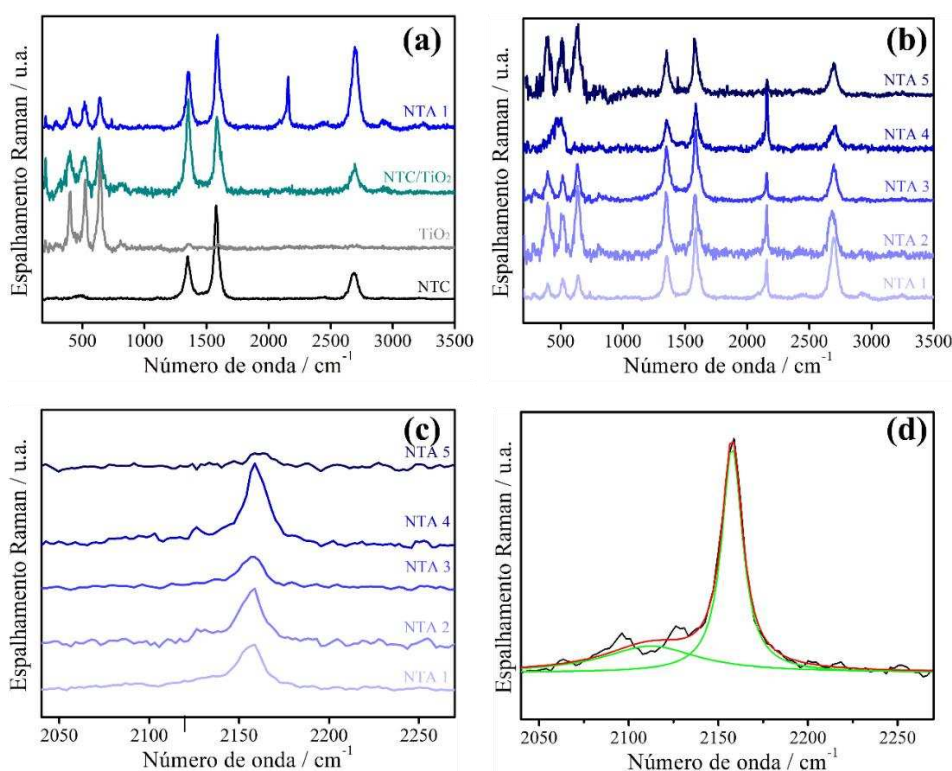
Para o TiO₂ são evidenciados no espectro apresentado cinco dos seis modos ativos no Raman, com todas as bandas localizadas em regiões de baixo número de onda. As bandas aparecem em 200 cm⁻¹ (modo E_g), 383 cm⁻¹ (modo B_{1g}), 512 cm⁻¹ (modo A_{1g} e B_{1g}), 640 cm⁻¹ (modo E_g) e 807 cm⁻¹ (sobretom do modo B_{1g} em 383 cm⁻¹), sendo todas representativas da fase anatase. O modo vibracional ausente apresenta número de onda na ordem de 147 cm⁻¹, região não analisada na aquisição do espectro.¹⁴⁹

O espectro do compósito NTC/TiO₂ tem a presença de todas as bandas descritas para os dois materiais separadamente, indicando a presença de ambos no filme. Por fim, o espectro da amostra NTA 1 também apresenta as bandas características do NTC e do TiO₂, contando ainda com a presença de novas bandas na região de 2070-2180 cm⁻¹, evidência de formação do AP.

Resultados e Discussão

Na FIGURA 23b são mostrados os espectros Raman das amostras dos cinco compósitos NTA, nos quais se nota a presença das bandas dos três materiais combinados. Foram evidenciadas duas bandas relativas ao AP, que são mostradas em maior detalhe na FIGURA 23c. As posições de todas as bandas foram determinadas através de deconvolução espectral utilizando uma função Lorentziana, como ilustrado na FIGURA 23d.

FIGURA 23 – Espectros Raman comparativos para as amostras controle e compósito NTA 1 em (a); espectro Raman para os cinco compósitos NTA em (b); detalhe da banda dos modos de vibração do ligante $C\equiv N$ em (c) e espectro representativo de NTA ilustrando o procedimento de deconvolução em (d).



A partir do tratamento de dados da deconvolução foram encontrados os seguintes valores: bandas em 2132/2157 cm⁻¹ para NTA 1; 2138/2157 cm⁻¹ para NTA 2; 2139/2158 cm⁻¹ para NTA 3; 2121/2155 cm⁻¹ para NTA 4 e 2115/2159 cm⁻¹ para NTA 5. Nota-se que a primeira banda aparece em números de onda semelhantes para NTA 1-3 e menores para NTA 4 e NTA 5. A segunda banda apresenta números de onda semelhantes para todos os compósitos. Ambas são referentes aos modos vibracionais da ligação $C\equiv N$ dos ligantes cianetos, sendo a primeira o modo E_g e a segunda o modo A_{1g} .¹⁵⁰ O modo A_{1g} apresenta maior energia por ser o modo vibracional totalmente simétrico, no qual todos os cianetos expandem e contraem simetricamente. O modo E_g , por sua vez, corresponde a um modo duplamente degenerado em que, por exemplo, há a

Resultados e Discussão

possibilidade de os ligantes cianetos no plano estarem contraindo e os axiais estarem expandindo, mantendo a simetria em relação ao centro, mas não entre si, ao passo que no modo A_{1g} todos passam por contração ou extensão concomitantemente, aumentando de forma considerável a polarizabilidade.

A TABELA 3 mostra o resultado do cálculo da razão entre as intensidades das bandas D e G, razão I_D/I_G , para as amostras analisadas. Este parâmetro é um clássico indicativo da concentração de defeitos na estrutura dos materiais de carbono, sendo que quanto maior a razão, ou seja, maior a intensidade da banda D em relação à banda G, maior o número de defeitos presentes.¹⁵¹ Para este cálculo foram analisados diversos espectros, de forma que o valor apresentado é uma média entre eles e vem acompanhado de seu respectivo desvio padrão. O valor para o NTC utilizado como precursor em todas as sínteses é de 0,44, considerado baixo, indicando uma estrutura de alta qualidade. Para as demais amostras houve um aumento na razão I_D/I_G , sem exceções, indicando que a combinação com os outros materiais na formação dos compósitos causa alterações estruturais que aumentam a quantidade de defeitos. Esse resultado é uma evidência indireta da forte interação entre os componentes, o que é um requisito fundamental para estabilidade do material e de dispositivos baseados nele.

TABELA 3 – Razões I_D/I_G e desvio padrão para as diferentes amostras preparadas.

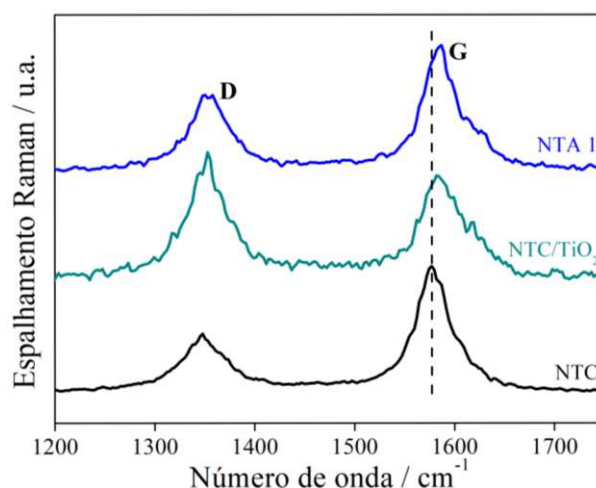
Amostra	NTC	TiO ₂	NTC/TiO ₂	NTA 1	NTA 2	NTA 3	NTA 4	NTA 5
I_D/I_G	0,44		1,10	0,72	1,02	0,73	0,58	0,78
	±	-	±	±	±	±	±	±
	0,09		0,18	0,13	0,33	0,11	0,20	0,33

Além da alteração nos valores da razão I_D/I_G , foi observado um deslocamento no número de onda da banda G, como mostra a FIGURA 24. No NTC puro o valor de é de 1577 cm^{-1} , subindo para 1582 cm^{-1} em NTC/TiO₂ e 1587 cm^{-1} em NTA 1. Para os demais compósitos foram observados valores semelhantes, de 1584 cm^{-1} para NTA 2, 1587 cm^{-1} para NTA 3, 1587 cm^{-1} para NTA 4 e 1583 cm^{-1} para NTA 5. Considerando que a banda G é atribuída à vibração da rede de átomos de carbono sp^2 , essa alteração é mais um indício de interação química entre NTC, TiO₂ e AP. A literatura reporta o deslocamento para compósitos entre NTC/TiO₂,¹⁵² e, ainda, que a funcionalização com

Resultados e Discussão

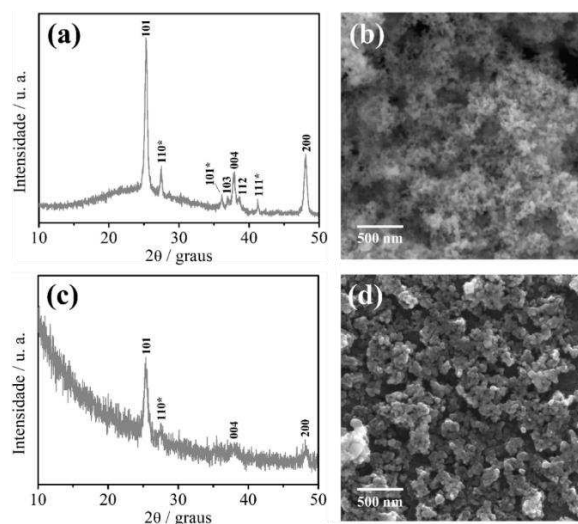
AP é capaz de promover uma dopagem do tipo p nos NTCs, a medida em que elétrons são transferidos do nanotubo para os átomos de Fe(III), o que altera suas propriedades de transporte eletrônico.^{91,153}

FIGURA 24 – Detalhe das bandas D e G para NTC, NTC/TiO₂ e NTA 1.



Na FIGURA 25 são mostrados os difratogramas de raios X e imagens de MEV para as amostras TiO₂ comercial em pó em (a) e (b) e após o processamento na forma de filme fino utilizando o método interfacial, em (c) e (d).

FIGURA 25 – Difratograma e imagem de MEV do TiO₂ em pó em (a) e (b) e difratograma e imagem de MEV do TiO₂ depositado na forma de filme fino em (c) e (d), respectivamente.



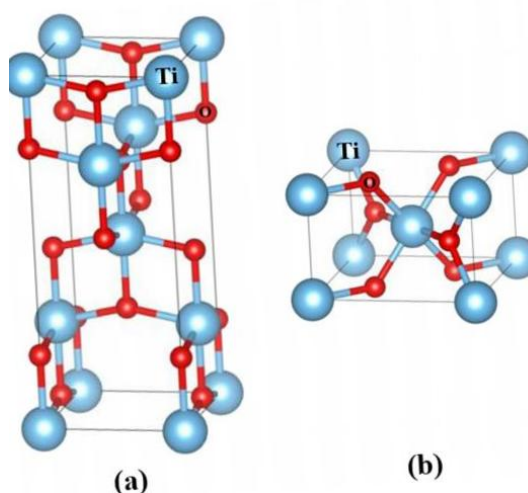
A difração de raios X é uma grande aliada na caracterização de materiais, uma vez que muitas informações podem ser retiradas de um único difratograma. A primeira informação que se tem da FIGURA 25a e c é a identificação do TiO₂ propriamente dito, ou seja, a partir destes difratogramas é possível afirmar que a amostra analisada tem uma estrutura correspondente a do TiO₂ em duas fases cristalinas distintas, tanto em pó

Resultados e Discussão

quanto na forma de filme fino, uma vez que os picos de difração observados coincidem com os reportados na literatura para este material. Os picos foram evidenciados nas distâncias interplanares de: 2,37 Å, relativo à família de planos (101); $d = 3,51$ Å (101); $d = 2,43$ Å (103); $d = 2,37$ Å (004); $d = 2,33$ Å (112) e $d = 1,89$ Å (200), todos referentes à fase anatase, além dos picos assinalados com asterisco em $d = 3,52$ Å (110); $d = 2,49$ Å (101) e $d = 2,19$ Å (111), referentes à fase rutila, estando presentes então duas fases cristalinas no material analisado, como esperado uma vez que a amostra comercial utilizada é uma mistura entre estas duas fases.

Do ponto de vista estrutural, ambas as fases são constituídas por cadeias de octaedros de TiO_6 , com íons Ti^{4+} coordenados a seis íons O^{2-} . No entanto, para as duas existem distintas distorções dos octaedros, resultantes das diferentes distâncias interatômicas Ti–O, bem como dos ângulos de ligação O–Ti–O, fazendo com que as cadeias se acomodem de formas diferentes, como mostrado nas células unitárias representadas na FIGURA 26. As diferentes configurações das celas unitárias têm implicações diretas em propriedades como a densidade e a também na estrutura de bandas do material.^{141,154}

FIGURA 26 – Células unitárias para o TiO_2 nas fases cristalinas anatase (a) e rutila (b). As esferas azuis claras e vermelhas representam íons Ti^{4+} e O^{2-} , respectivamente



FONTE – Shigesato e colaboradores.¹⁵⁵

Os picos mais intensos do difratograma de pó, FIGURA 25a, são também observados do padrão de difração coletado diretamente do filme fino mostrado na FIGURA 25c. A diferença entre as duas análises se deve tanto à quantidade de material, absolutamente reduzida e não-mensurável na forma de filme fino, o que dificulta a

Resultados e Discussão

coleta de resultados, como também pela própria característica inerente da técnica de coleta de dados em filmes finos, que é feita com o feixe incidindo rasante à amostra.

A proporção entre a fase anatase e a rutila na amostra pode ser quantitativamente estimada pelo difratograma de raios X, através da equação de Spurr Meyers, equação 10:¹⁵⁶

$$X_A = 100/(1 + 1,265 I_R/I_A) \quad (10)$$

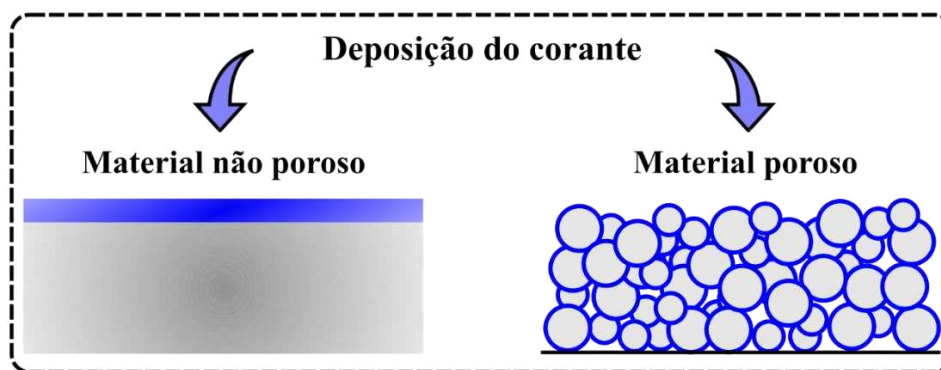
$$X_R = 100/(1 + 0,8 I_A/I_R)$$

Em que X_A e X_R são as porcentagens da fase A e da fase B, respectivamente, e I_A e I_R as intensidades dos picos principais das fases anatase (101) e rutila (110), respectivamente. Desta equação se obteve um valor de $X_A = 72\%$ para pó e 66% para filme fino e $X_B = 28\%$ para pó e 34% para filme fino, podendo considerar que as variações estão dentro da faixa de erro esperada para esse tipo de análise, principalmente com a menor resolução do difratograma em filme fino. A relevância da determinação das proporções entre as fases está em sua maior parte para a amostra de filme fino, uma vez que já se sabia previamente que na amostra comercial coexistem as duas fases, bem como a proporção entre elas. Com o processamento na forma de filme fino, no entanto, não era esperada a permanência da mesma proporção devido a uma série de fatores, a exemplo da possível diferença de interação de anatase e rutila com os solventes utilizados na rota interfacial líquido líquido. Nota-se uma predominância da fase anatase, corroborando o esperado para a amostra comercial utilizada, o que é interessante para a aplicação em DSSCs. Park e colaboradores reportaram uma eficiência de dispositivo de $5,6\%$ para uma célula solar utilizando rutila e $7,1\%$ para anatase, com todos os demais componentes da célula inalterados e filmes de mesma espessura para as duas fases.¹⁵⁷ Isto se deve principalmente ao fato de a fase rutila apresentar uma menor área superficial em relação à anatase, reduzindo o número de moléculas de corante adsorvidas em sua superfície.

Lembrando que a fase cristalina e o tamanho do cristalito são dois fatores de extrema relevância, uma vez que influenciam na propriedade do material e, como consequência, em seu uso final na aplicação desejada. Para a DSSC, como já dito, o interessante é que o tamanho do cristalito seja o menor possível, de forma a aumentar a porosidade, a área superficial e permitir uma maior interação corante-TiO₂. Este é um dos motivos para o TiO₂ ser um dos semicondutores mais utilizados em DSSCs, uma

vez que apresenta uma estrutura altamente porosa, que gera um aumento da área superficial útil para a deposição do corante, que é depositado então não em uma superfície lisa, mas em cada uma das partículas de TiO_2 , como mostra a FIGURA 27.

FIGURA 27 – Ilustração indicando a diferença da deposição do corante em material não poroso e material poroso, em que se nota um recobrimento muito mais expressivo no material poroso.



O tamanho médio do cristalito está relacionado com o alargamento do pico de difração, sendo que quanto mais fino o pico, maior é o tamanho, que pode ser estimado através da equação de Scherrer, equação 11: ¹⁵⁸

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

Na qual K é um fator relacionado ao formato de partículas, aqui utilizado 0,9, valor genérico utilizado para partículas esféricas e/ou quando não se tem uma geometria definida; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade. O parâmetro β foi obtido através do ajuste do pico principal de cada fase utilizando uma função gaussiana. O tamanho obtido foi de 13,0 nm para o filme fino e 17,1 nm para o pó, dentro do esperado para partículas de TiO_2 , cuja literatura reporta variações de 10 a 70 nm. ^{156,159}

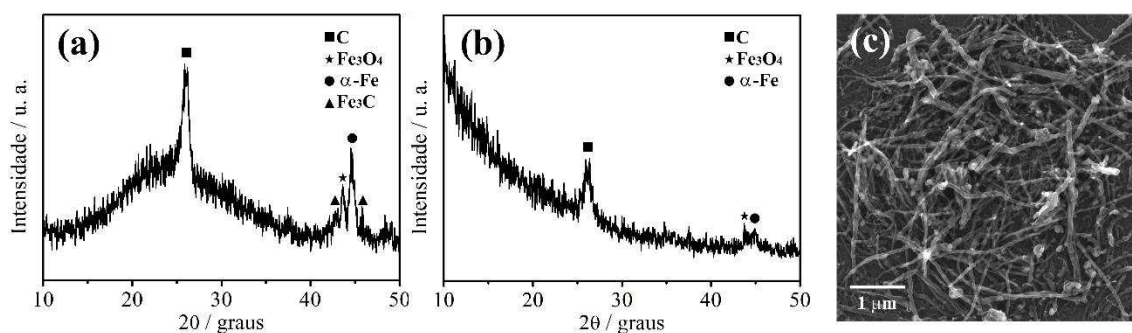
Analisando a morfologia das amostras, FIGURA 25 b e d, em ambas o TiO_2 se apresenta na forma de aglomerados de grânulos arredondados e irregulares. Enquanto pó, o material consiste em um grande aglomerado de um número muito grande de partículas, dispostas sem nenhuma orientação preferencial. Com o processamento na forma de filme fino, o material se acomoda em uma interface, sendo depositado com a espessura de alguns nanômetros apenas, o que reduz consideravelmente o número de

Resultados e Discussão

partículas quando comparado ao pó. Ainda, nota-se que as partículas se distribuem homogênea e uniformemente pelo filme.

Na FIGURA 28 se tem a caracterização estrutural dos nanotubos de carbono, com o DRX do pó em (a), DRX do filme fino em (b) e imagem de MEV em (c). Devido às diversas e distintas propriedades, são necessárias diversas técnicas de caracterização para contemplar toda a informação contida nos NTCs, no entanto, o DRX é uma das mais interessantes por apresentar dados tanto pontuais quanto da estrutura como um todo.

FIGURA 28 – Difratoograma do nanotubo de carbono em forma de pó em (a) e em forma de filme fino em (b). Imagem de MEV de um filme fino de NTC em (c).



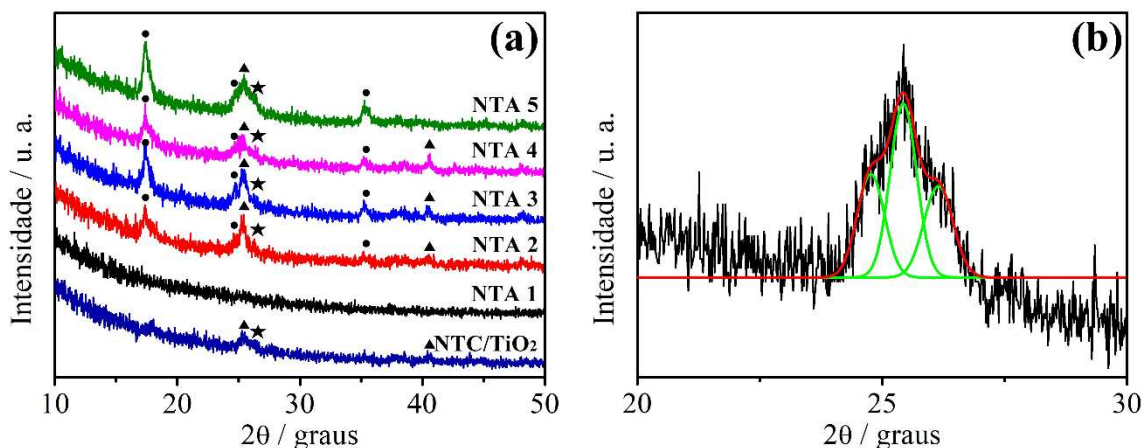
Tanto para a amostra de pó quanto para a de filme fino são observados os picos (002) dos NTCs multi-paredes em $d = 3,42 \text{ \AA}$, representando a distância entre as folhas de grafeno concêntricas nos MWCNTs.^{160,161} O halo amorfo observado é devido ao porta amostra de vidro utilizado na análise de pó. Os demais picos são atribuídos às espécies de ferro encapsuladas nas cavidades do NTC, sendo os picos em $d = 2,11 \text{ \AA}$ e $d = 1,97 \text{ \AA}$ os planos (210) e (102) do carbetto de ferro e $d = 2,07 \text{ \AA}$ e $d = 2,02 \text{ \AA}$, correspondentes aos planos (400) e (110), dos materiais magnetita e ferro metálico, respectivamente, como reportado anteriormente.^{88,162}

A FIGURA 28c representa a imagem MEV do filme dos nanotubos, evidenciando a morfologia tipo espaguete, com nanotubos com seu aspecto típico de bastões, interconectados de forma aleatória, e estando homogeneamente distribuídos pelo filme.

Resultados e Discussão

O perfil de difração de raios X dos filmes dos nanocompósitos pode ser visto na FIGURA 29. Nota-se que na amostra NTC/TiO₂ os picos relativos a ambas as fases são observados, e nos nanocompósitos NTC/TiO₂/AP observam-se picos relativos aos três componentes individuais, (AP, NTC e TiO₂), exceto para a amostra NTA 1, que não apresentou sinal, provavelmente pelo filme ser extremamente fino, devido à baixa quantidade de NTC utilizado para sua preparação. Os picos do AP ocorrem em $d \approx 5,21$, $3,71$ e $2,56$ Å, referentes aos planos (200), (220) e (400), respectivamente. O pico (200) foi utilizado para calcular o tamanho do cristalito de AP, resultando em 13,8 nm para NTA 2; 13,2 nm para NTA 3; 11,0 nm para NTA 4 e 12,5 nm para NTA 5. Na FIGURA 29b é mostrada a deconvolução do pico em aproximadamente 25°, no qual existe uma sobreposição dos picos relativos aos planos (220) do AP, (101) do TiO₂ na fase anatase e (002) da estrutura do NTC. O procedimento de deconvolução é interessante no sentido de mostrar que realmente se tem a presença dos três picos envelopados nesse sinal.

FIGURA 29 – Difratoograma de raios X do compósito NTC/TiO₂ e dos compósitos NTA 1 a NTA 5 em a; Detalhe da região de 20 a 30° para a amostra NTA 5, ilustrando o procedimento de deconvolução do pico em 25° em b. Em a, os picos do AP são representados por círculos, os do NTC por estrelas e os do TiO₂ por triângulos.



Morfologicamente, para os compósitos do tipo NTC/TiO₂ antes da eletrodeposição se esperava observar uma combinação dos padrões apresentados pelo TiO₂ e NTC. Este perfil é de fato notado na FIGURA 30 a, d, g, j e m, para os filmes preparados com 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mg de NTC, respectivamente. Nota-se que em todos existe uma distribuição homogênea das estruturas nos substratos, fator indispensável para a aplicação em DSSCs, além de uma excelente interação entre os dois componentes, sem se notar agregados e concentrados de uma fase em determinadas

Resultados e Discussão

regiões. Para o filme com 0,1 mg de NTC em (a) nota-se a predominância do TiO_2 em relação aos nanotubos de carbono, que aparecem em pequena proporção quando comparados aos demais. A proporção aumenta consideravelmente na amostra com 0,2 mg, e, para as três últimas, a diferença se torna visualmente quase que indistinguível.

Após a eletrodeposição do AP, sua presença é também facilmente detectada nos filmes, sendo caracterizado por nanocubos dispersos pelos outros dois componentes, como mostrado na FIGURA 30 nas imagens do centro e da direita. O filme NTA 1 apresenta uma baixa quantidade de cubos, o que era esperado visto que havia poucas espécies de ferro passíveis de serem convertidas em AP. Assim como o efeito que se tem nos compósitos NTC/ TiO_2 , em NTA 2 há um aumento na quantidade de cubos, no entanto, esse aumento é muito mais expressivo em NTA 3. Para as amostras NTA 3-5 há um número muito grande de cubos, recobrindo boa parte do filme. De forma geral, se pode inferir então que para as amostras com maior proporção de NTC os filmes do compósito apresentam recobrimento homogêneo e em grande quantidade, sendo um indício de bom material para os estudos de geração de fotocorrente, pois precisa haver uma excelente comunicação entre os materiais para que o transporte de cargas através deles ocorra de maneira eficiente. Ainda, através do MEV conseguimos identificar todas as estruturas do compósito: o TiO_2 com sua morfologia granular, os bastões característicos dos NTCs e os cubos característicos do AP.

Para além da análise morfológica, a microscopia pode ser utilizada como método de monitoramento da eletrodeposição, através do estudo minucioso do tamanho, distribuição e recobrimento dos cubos no filme, como mostrado em um estudo pioneiro feito no GQM.¹³⁵ O que foi dito até aqui em relação a quantidade de cubos nas imagens é uma informação qualitativa, advinda da observação. Para determinar de fato por MEV a quantidade de AP se faz necessário um estudo estatístico determinando a distribuição e tamanho médio dos cubos em várias imagens distintas. Esse estudo foi realizado e a distribuição de tamanhos dos cubos é ilustrada nos histogramas da FIGURA 31. As barras são os indicadores da frequência com que cada tamanho é observado nas imagens analisadas, permitindo analisar sua amplitude e uniformidade.

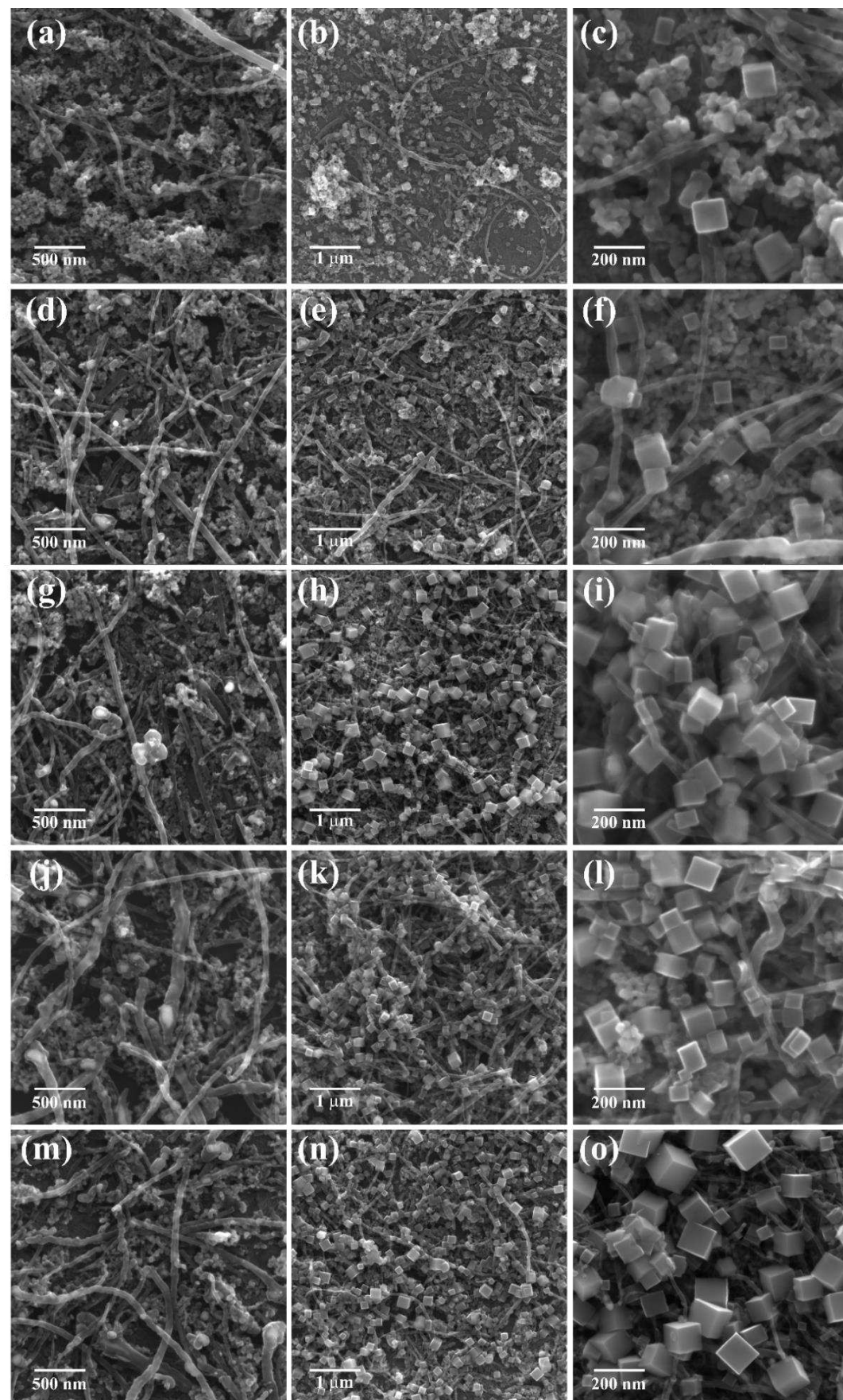
Neste ponto, e previamente à análise dos histogramas, cabe uma observação. Os 100 ciclos voltamétricos realizados na etapa de eletrodeposição do azul da Prússia não são suficientes para consumir todo o ferro presente nas cavidades dos NTCs, mesmo na

Resultados e Discussão

amostra que utiliza apenas 0,1 mg de NTC. Ou seja, mesmo na amostra de menor proporção, seria possível crescer uma quantidade maior de cubos, e de maior tamanho, se a eletrodeposição continuasse. Por este motivo é possível comparar a quantidade e tamanho de cubos das amostras após os 100 ciclos em relação a proporção de NTC diretamente, uma vez que há material precursor restante em todas elas. Novamente, são realizados apenas 100 ciclos e não um número que leve ao consumo de todas as espécies de ferro porque esse é um procedimento já otimizado em nosso grupo de pesquisa, tendo sido estudado um número maior e menor de ciclos, e verificado que este é o que promove a melhor interação entre o AP e o NTC, sendo que com mais ciclos o próprio AP acaba atuando como pontos de nucleação para o crescimento de novos cristais, deixando-os distantes dos NTCs e perdendo o efeito de estabilização procurado e necessário para a aplicação em dispositivos.¹³⁵

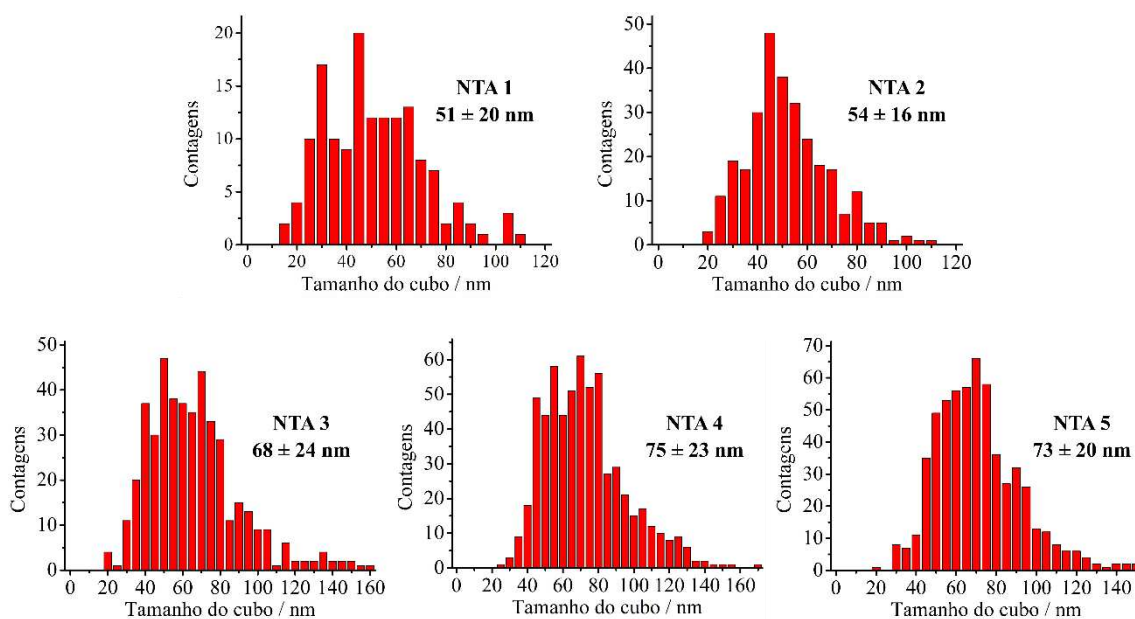
Resultados e Discussão

FIGURA 30 – Imagens de MEV dos compósitos antes da eletrodeposição em a, d, g, j, m e após a eletrodeposição em b, c (NTA 1), e, f (NTA 2), h, i (NTA 3), k, l (NTA 4), e n, o (NTA 5).



Resultados e Discussão

FIGURA 31 – Histogramas da distribuição de tamanho dos cubos de azul da Prússia nas amostras dos nanocompósitos NTA 1 a NTA 5, obtidas através das imagens de MEV.



Analisando os valores da média aritmética obtida para os compósitos, nota-se que o tamanho médio os cubos para NTA 1 e NTA 2 é próximo de 50 nm, enquanto para NTA 3-5 gira em torno de 70 nm. Este valor significa que a maioria dos cubos apresenta este tamanho, no entanto, existe uma grande variação considerando toda a população analisada. Essa variação é expressa em termos do desvio padrão, também apresentado na FIGURA 31. O desvio padrão é uma medida de dispersão, ou seja, indica a uniformidade do conjunto de dados, o quanto eles estão próximos -ou não- da média aritmética obtida. O desvio foi alto para todos os compósitos, o que indica que existem vários valores de tamanho que aparecem com uma frequência relevante. Analisando os histogramas, percebe-se que para NTA 1 os valores mais recorrentes são 30 e 45 nm, para NTA 2 45 nm, para NTA 3 se tem uma grande concentração de dados entre 45 e 70 nm, para NTA 4 entre 45 e 80 nm e, finalmente, entre 55 e 75 nm para NTA 5. A partir de todas essas informações pode-se concluir que NTA 1 apresenta os menores cubos, seguido por NTA 2 e entre NTA 3-5 não existem grandes diferenças.

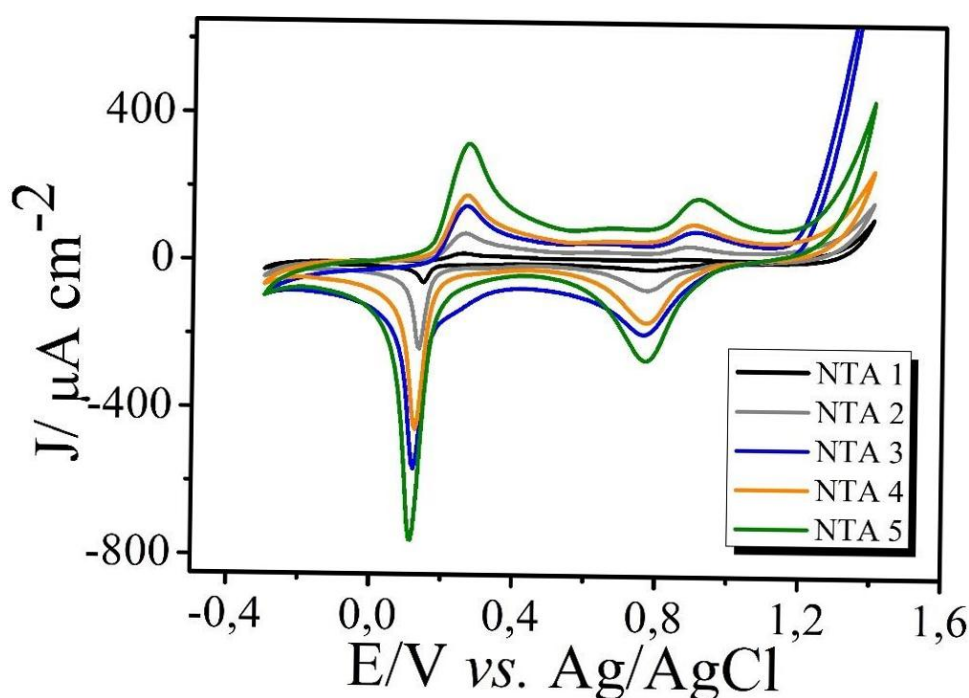
Uma outra medida de variabilidade interessante na caracterização da distribuição nos conjuntos é amplitude, que corresponde a diferença entre o maior e o menor valor do conjunto, sendo uma forma de quantificar a dispersão. Os valores medidos foram: NTA 1 = 98,47; NTA 2 = 88,20; NTA 3 = 144,13; NTA 4 = 124,71; NTA 5 = 145,83.

Resultados e Discussão

Essa medida mostra quão grande é a diferença entre o menor e o maior dos cubos vistos nos compósitos, por exemplo de 20 e 150 nm em NTA 5, e pode ser relacionada com o mecanismo de crescimento destes cubos. Nesse sentido, os maiores cubos são aqueles que primeiro sofreram o processo de nucleação e seguiram crescendo. Conforme a eletrodeposição ocorre, mais ferro vai sendo liberado dos NTCs e se torna passível de reagir com o ferricianeto em solução para formar o AP, dando origem a novos núcleos, pequenos cubos que também seguem crescendo, no entanto se mantêm menores que os primeiros ao fim do processo.

A fim de avaliar a eletroatividade dos compósitos, foram feitas medidas de voltametria cíclica em eletrólito inerte, utilizando uma solução aquosa de KCl 0,05 mol L⁻¹, pH 7 e velocidade de varredura 50 mV s⁻¹, FIGURA 32.

FIGURA 32 – Voltametria cíclica dos filmes NTC/TiO₂/AP realizada em KCl 0,05 mol L⁻¹



Nestes voltamogramas nota-se, novamente, a presença característica dos dois processos redox relacionados com o AP. Através deste experimento também é possível determinar a concentração (Γ_t em mol cm⁻²) da camada ativa dos filmes, no intuito de corroborar a expectativa de que a quantidade de AP formada será maior conforme aumenta a proporção de NTC utilizada. Para tal, é utilizada a equação 12:

$$\Gamma_t = \frac{Q}{nFA} \quad (12)$$

Na qual Γ_t corresponde a concentração em mol cm⁻², Q é a carga em Coulombs (C) equivalente a área do pico catódico em 0,11 V, n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday (96 485,3329 s A mol⁻¹) e A é a área do filme em cm².

O resultado dos cálculos é mostrado na TABELA 4.

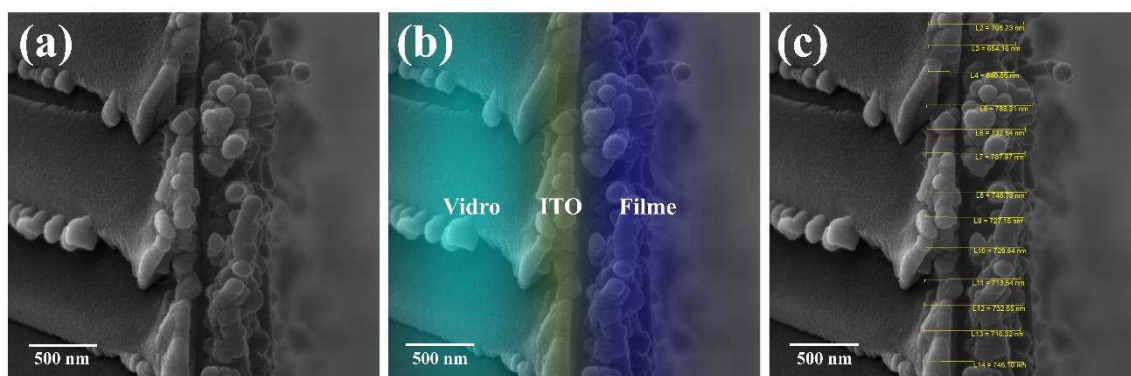
TABELA 4 – Concentração dos filmes NTC/TiO₂/AP calculada a partir da voltametria em eletrólito inerte.

Filme	NTA 1	NTA 2	NTA 3	NTA 4	NTA 5
$\Gamma_t \times 10^{-9} / \text{mol cm}^{-2}$	0,209	1,23	2,63	3,01	4,91

Os valores de concentração seguem o mesmo padrão evidenciado pelo UV-Vis, evidenciando um aumento gradual de NTA 1 a NTA 5.

A fim de determinar a espessura do filme como um todo -o compósito constituído pelo nanotubo, TiO₂ e AP- foram analisadas imagens de MEV em seção transversal, mostradas na FIGURA 33. Em (a) se tem o original de uma das imagens coletadas, com o destaque em cores evidenciando as camadas de vidro, do substrato de ITO e do filme em (b) e as linhas amarelas representando a medida da espessura em (c).

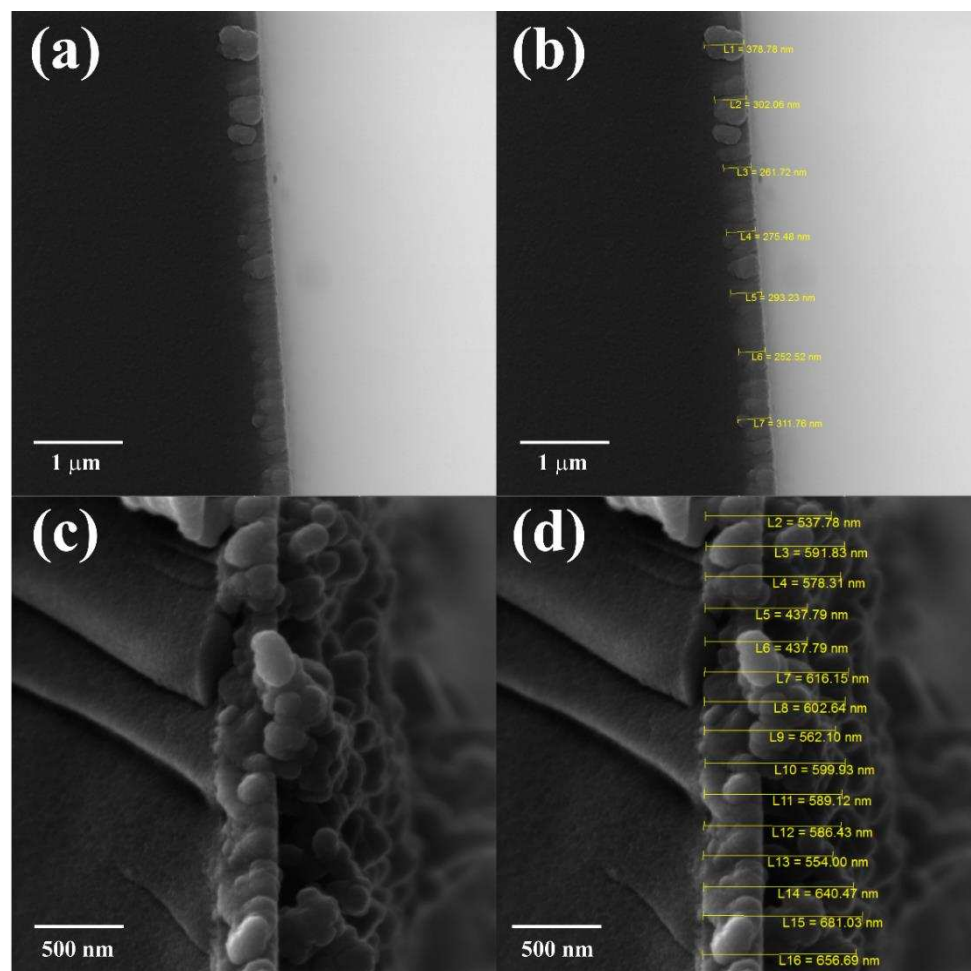
FIGURA 33 – Imagens de MEV em seção transversal para o filme NTA 5. Em (a) se tem a imagem original adquirida, em (b) um destaque em cores indicando as regiões correspondentes ao vidro, ao ITO e ao filme propriamente dito e em (c) uma indicação de como é feita a medida da espessura, indicando linhas que traçam a espessura das camadas de ITO e de filme em conjunto.



Resultados e Discussão

Na FIGURA 34 é possível notar com maior detalhamento como foram feitas as medidas de espessura.

FIGURA 34 – Detalhe da medida da espessura por seção transversal. Em (a) e (c) se tem as imagens do substrato de ITO e do filme NTA 5, respectivamente. Em (b) e (d) a indicação da marcação para medida da espessura, em nm para o ITO e NTA 5, respectivamente.

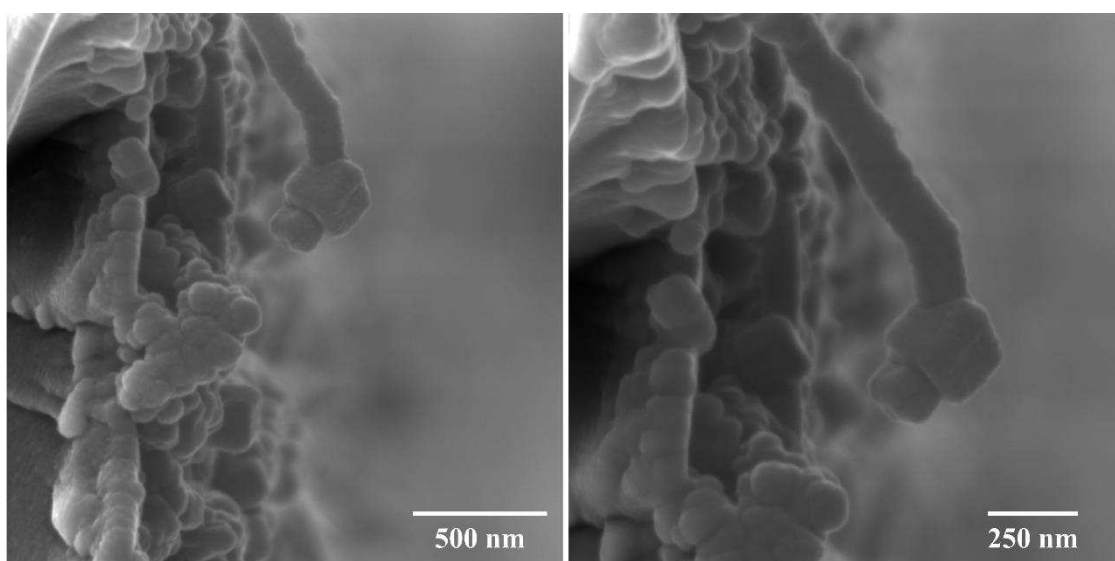


Inicialmente foi medida a espessura do substrato de ITO, FIGURA 34a e b, através de um estudo estatístico em que foi realizada a aquisição de 30 imagens de seção transversal, nas quais foram marcadas de 7 a 15 linhas com tamanho indicado em nanômetros. Em seguida, foram calculados a média e o desvio padrão levando a um valor de 219 nm de espessura. O mesmo estudo foi feito para o compósito NTA 5, FIGURA 34c e d, marcando o ITO e o compósito como uma unidade, no intuito de obter uma maior precisão. A espessura do filme é obtida então através da diferença entre a do ITO e da medida total. A partir deste método foi obtido um valor de 367 nm, o que comprova que realmente se trata de um filme fino.

Resultados e Discussão

Ainda na seção transversal, para além da medida da espessura dos filmes, podem ser obtidas informações morfológicas relevantes, como por exemplo a mostrada na FIGURA 35. Nesta imagem, em duas magnificações distintas, é possível visualizar os cubos em um ângulo diferente das imagens de superfície convencionais. O mais interessante é que se nota de forma clara o crescimento de um cubo de azul da Prússia exatamente ao fim do nanotubo de carbono, corroborando que de fato é no NTC que estão os pontos de nucleação do AP, bem como o contato íntimo que é criado entre as espécies através do método de síntese utilizado.

FIGURA 35 – MEV em seção transversal do compósito NTA 5, ilustrando o crescimento do AP no nanotubo de carbono.



Foi realizado também um estudo inicial do comportamento dos filmes na espectroscopia de impedância eletroquímica. O conceito de impedância vem da física, mais especificamente da elétrica. Ela pode ser definida, de forma bem simplificada, como uma relação entre tensão e corrente e é representada pela letra Z. Considerando uma impedância puramente resistiva, pode se fazer um paralelo com a Lei de Ohm, equação 13, em que:

$$Z = R = \frac{V}{i} \quad (13)$$

O valor de Z será calculado de forma diferente dependendo do tipo de elemento que configura o circuito, sendo os mais comuns os resistores, capacitores e indutores. Para se ter a impedância total do sistema é montado um circuito equivalente, exatamente

Resultados e Discussão

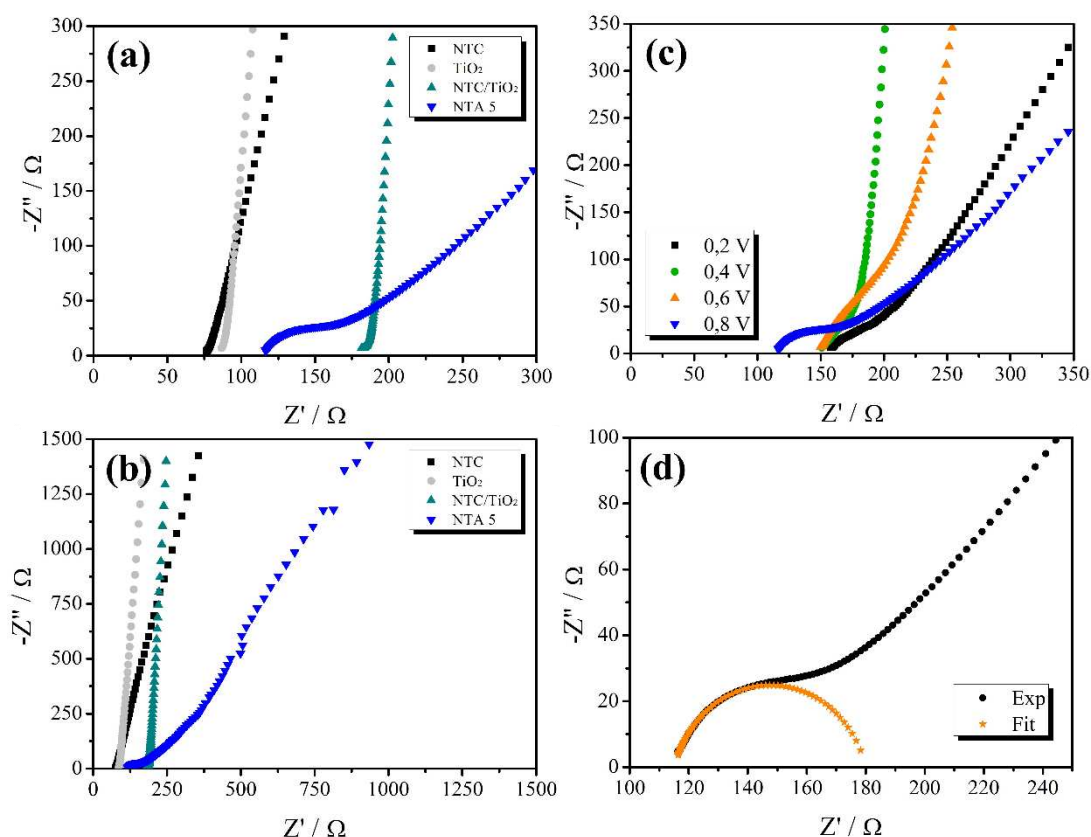
como um circuito elétrico convencional, agrupando os diferentes elementos em paralelo ou em série e obtendo o valor a partir da expressão matemática obtida pela soma da contribuição de cada elemento (que será diferente para cada sistema/circuito). Os elementos do circuito são então atribuídos a processos químicos e eletroquímicos no sistema analisado. Um dos circuitos mais simples e frequentemente utilizado para este propósito é o circuito equivalente de Randles, circuito RC, em que se tem as informações da resistência ôhmica do eletrólito (R_e), resistência à transferência eletrônica (R_{ct}), dos efeitos capacitivos da interface (C_{dl}) e da impedância de transferência de massa ou Warburg (W).¹⁶³⁻¹⁶⁵

O que se busca, em última instância, é avaliar como o sistema responde com a variação de frequências aplicadas pelo potenciostato, sendo a impedância calculada para cada frequência individualmente, por uma transformada de Fourier aplicada aos valores de potencial e corrente. A partir dessa resposta se sabe quais processos químicos e eletroquímicos estão envolvidos. Logicamente que para realizar essa interpretação, é necessário conhecer de antemão os processos, para que se possa então atribuí-los a cada elemento do circuito proposto e quantificá-los.¹⁶⁵

Antes das medidas foram feitos 5 ciclos de VC em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s⁻¹ e feita a polarização do sistema por um período de 300 s em potencial constante, no valor de potencial a ser utilizado na medida, a fim de estabilizar o sistema. A medida da impedância foi realizada na faixa de frequências entre 0,01 e 10⁵ Hz, com amplitude de sinal de 0,01 V. Os resultados obtidos foram diagramados em diagramas de impedância no plano complexo (gráficos de Nyquist), nos quais a impedância é plotada como um plano complexo, parte imaginária no eixo y ($-Z''$) e parte real no eixo x (Z'), FIGURA 36.

Resultados e Discussão

FIGURA 36 – Gráficos de Nyquist para: (a) NTC, TiO_2 , NTC/ TiO_2 e NTA 5 com detalhe para regiões de alta frequência, adquiridos em 0,8V; (b) NTC, TiO_2 , NTC/ TiO_2 e NTA 5 mostrando regiões de baixa frequência, adquiridos em 0,8V; (c) NTA 5 analisado em diferentes potenciais e (d) NTA 5 analisado em 0,8V com o *fit* do semicirculo apresentado.



Os gráficos de Nyquist das amostras controle e do nanocompósito NTA 5 são mostrados nas FIGURA 36 a e b, nas regiões de alta e baixa frequência, respectivamente. Nota-se que apenas NTA 5 apresenta um semicirculo na região de alta frequência, relativo à resistência de transferência de carga, ausente em todas as amostras controle. No entanto, não é correto dizer que TiO_2 e NTC não apresentam resistência à transferência de carga, uma vez que estes processos já foram demonstrados na literatura e a impedância é utilizada para interpretar, por exemplo, a separação de cargas que ocorre na interface semicondutor/eletrólito.¹⁶⁶ Contudo, não foi evidenciado o perfil nas condições do experimento aqui realizado, escolhidas por apresentarem o melhor resultado para o compósito NTA. Todas as amostras apresentam a impedância em formato linear na região de baixa frequência (FIGURA 36b), sendo este perfil um indicativo da presença de processos difusionais, apenas. Nota-se que o TiO_2 apresenta a reta com maior inclinação entre todos os materiais, seguido pelo compósito NTC/ TiO_2 , NTC e por último NTA 5.

Resultados e Discussão

A amostra NTA foi avaliada em diferentes valores de potencial, cobrindo a faixa de transição entre as espécies $BP \leftrightarrow AP \leftrightarrow VB$, como apresentado na FIGURA 36c. Destes, o único em que foi possível determinar ambos os parâmetros descritos anteriormente foi o potencial de 0,8 V, coincidente com a interconversão $AP \leftrightarrow VB$, por ser o único a apresentar o semicírculo. No potencial de 0,8 V o AP possui uma fração da população como Fe(II) e outra como Fe(III), que se oxidam e reduzem conforme a oscilação do potencial, originando uma polarização, uma movimentação de carga e transferência eletrônica, sendo por este motivo a resistência menor do que quando comparada à de potenciais mais afastados do potencial redox. Isso implica na existência de uma resistência e um capacitor associado no circuito, um sistema RC paralelo que faz então aparecer o semicírculo para este potencial e não para os demais. Além disso, foi o potencial no qual foi registrada a menor resistência ôhmica do eletrólito (valor em que o semicírculo intercepta o eixo x à esquerda, o primeiro ponto do gráfico). O gráfico de Nyquist para NTA 5 em 0,8 V é mostrado na FIGURA 36d, juntamente com o ajuste realizado na parte do semicírculo. O ajuste do perfil completo com a devida associação dos elementos do circuito está sendo realizado, mas ao comparar com perfis semelhantes encontrados na literatura provavelmente o circuito conta com um elemento de fase constante, um elemento de Warburg, e elementos R_{ct} .¹⁶⁷ Para este compósito, os valores de R_e e R_{ct} apresentados foram de 116 Ω e 62 Ω , respectivamente. O valor de R_{ct} corresponde ao diâmetro do semicírculo, que fornece informações acerca do transporte de cargas. São desejados valores baixos para R_{ct} , pois quanto menor a resistência maior é a facilidade do transporte de cargas no material considerado, e mais rápida será a difusão dos íons entre ele e o eletrólito.¹⁶⁸ A parte que segue logo em sequência no gráfico é chamada de zona de transição e, por fim, se tem uma reta representando a impedância de Warburg nas baixas frequências.^{169,170} Dentre os perfis reportados para o AP semelhantes à este para a impedância, se tem uma possível correspondência com dois tipos de transporte de carga, um mais rápido considerando a cristalinidade do filme, e outro mais lento, em regiões de menor cristalinidade, nas quais a comunicação entre os sítios de Fe vizinhos é dificultada.¹⁷⁰

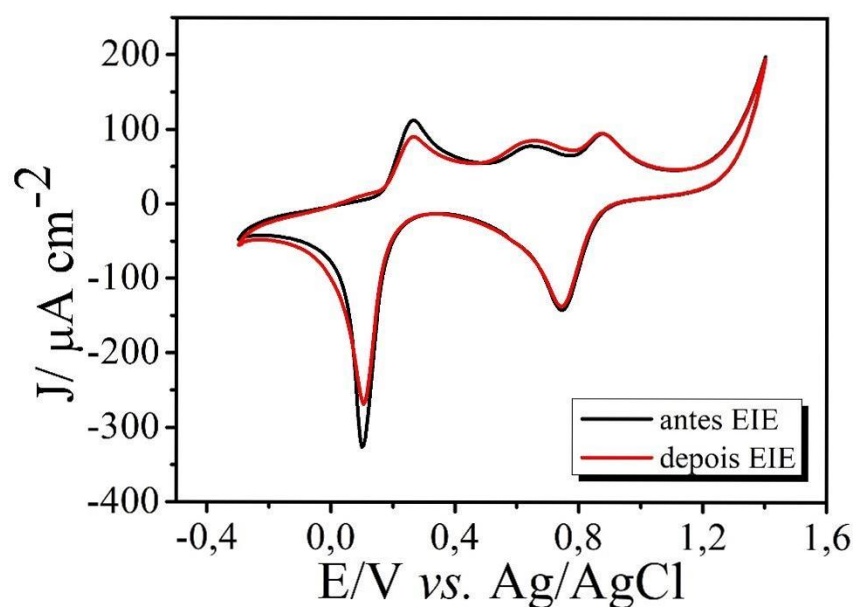
De forma geral, ainda é necessário um estudo mais aprofundado para compreender o perfil apresentado e verificar suas implicações no uso do compósito em DSSC. Por exemplo, inicialmente nota-se que os valores de R_e são distintos na FIGURA 36 (a) e (c), quando deveriam ser os mesmos uma vez que se atribui esta resistência a do

Resultados e Discussão

eletrólito, e foi utilizado o mesmo eletrólito em todos os experimentos. Diferentes valores de R_e sugerem a presença de uma outra resistência em série presente no sistema, e não somente do eletrólito puro. Além disso, o transporte de carga ao qual se pode atribuir o semicírculo ilustrado na FIGURA 36d é complexo, sendo uma medida de todas as transferências heterogêneas presentes no sistema, podendo envolver diversas interfaces como ITO/NTC, NTC/TiO₂, NTC/AP e AP/TiO₂. No presente momento se atribuiu à transferência referente ao processo do AP como sendo a predominante, partindo da premissa de ser evidenciada na forma de semicírculo justamente no potencial redox desta espécie, mas sem ignorar o fato de que na verdade se tem um sistema com várias fases e muito mais complexo. Contudo, usualmente não se constrói um circuito muito complexo com todos os componentes, sendo o ideal de fato realizar esta simplificação.

A estabilidade dos filmes foi avaliada por voltametria cíclica, sendo obtidos voltamogramas antes e depois da impedância, representados na FIGURA 37. O perfil se manteve essencialmente o mesmo, a despeito de um pequeno decréscimo na corrente para os picos anódico e catódico relativos a interconversão do AP em BP.

FIGURA 37 – Voltamogramas para o filme NTA 5 antes e depois da análise de impedância, obtidos em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s⁻¹.



4.1.1. Estudos de fotocorrente

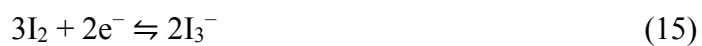
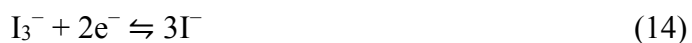
Uma vez caracterizados estrutural e eletroquimicamente, o próximo passo rumo ao dispositivo fotovoltaico é avaliar os compósitos quanto à sua capacidade de gerar corrente. Para tal são realizadas medidas de fotocorrente, que visam avaliar a corrente elétrica gerada no dispositivo frente à incidência de radiação eletromagnética, ou seja, a corrente fotogerada. A expectativa nesta parte do trabalho foi de que quanto maior a proporção de NTC utilizada, ou seja, maior a quantidade de azul da Prússia presente no filme fino que atua como fotoânodo, maior seria a fotocorrente gerada, culminando em última instância em um dispositivo fotovoltaico com maior eficiência.

Relembrando, foi utilizada uma cubeta de quartzo de dimensões 1 x 1 cm como cela eletroquímica, e o filme foi posicionado apoiado na parede da cubeta imediatamente paralela à lâmpada de xenônio, como indicado na FIGURA 18 na parte experimental deste documento. O posicionamento do filme é um parâmetro crucial para estas medidas, uma vez que, quando incorreto, não garante que a quantidade de 1 Sol calibrada está realmente incidindo no eletrodo.

Uma vez feita a calibração e posicionados os eletrodos corretamente, foram feitas medidas de voltametrias cíclicas nos filmes, a fim de estudar o perfil voltamétrico no eletrólito usado na DSSC (0,5 mol L⁻¹ KCl, 10,0 mmol L⁻¹ KI e 1,0 mmol L⁻¹ I₂). Os voltamogramas são ilustrados na FIGURA 38.

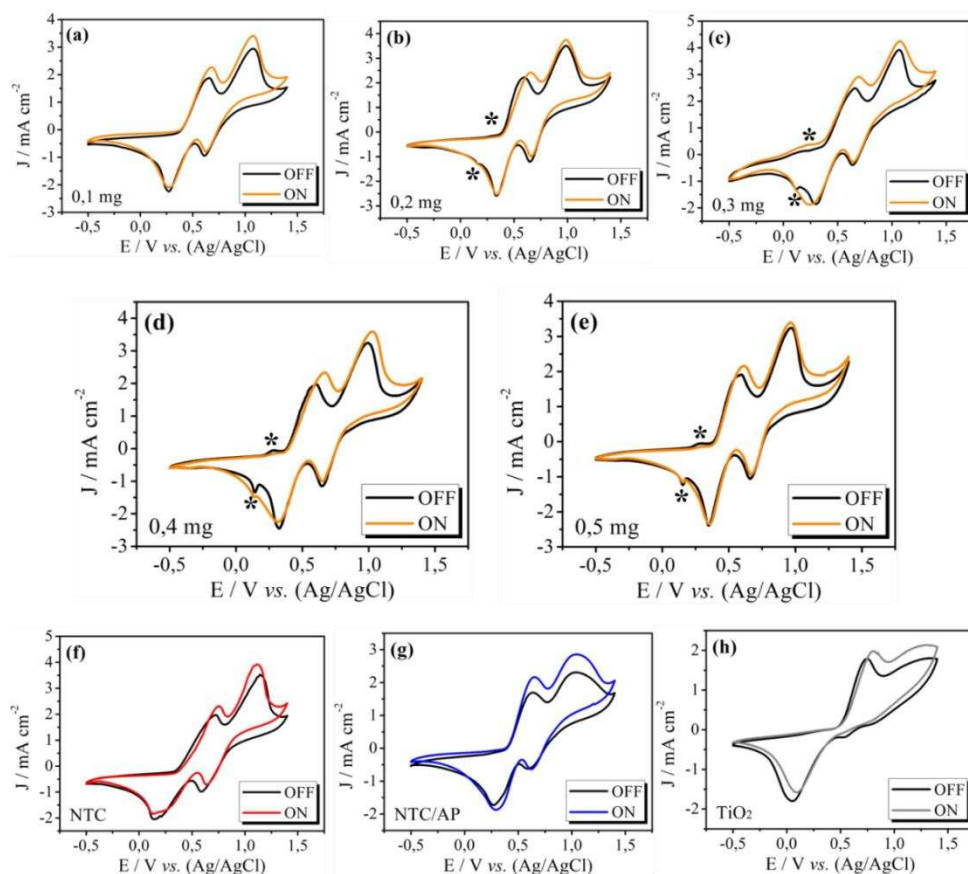
A exceção do filme NTA 1, para todas as proporções foi observado o sinal da interconversão entre o AP e sua forma mais reduzida, o BP, destacado com um asterisco nas imagens.

Para os brancos de NTC, NTC/AP e TiO₂ são observados apenas os processos redox do eletrólito, sendo também os sinais de maior intensidade apresentados pelas amostras. Os dois sinais correspondem às reações 14 e 15:



Resultados e Discussão

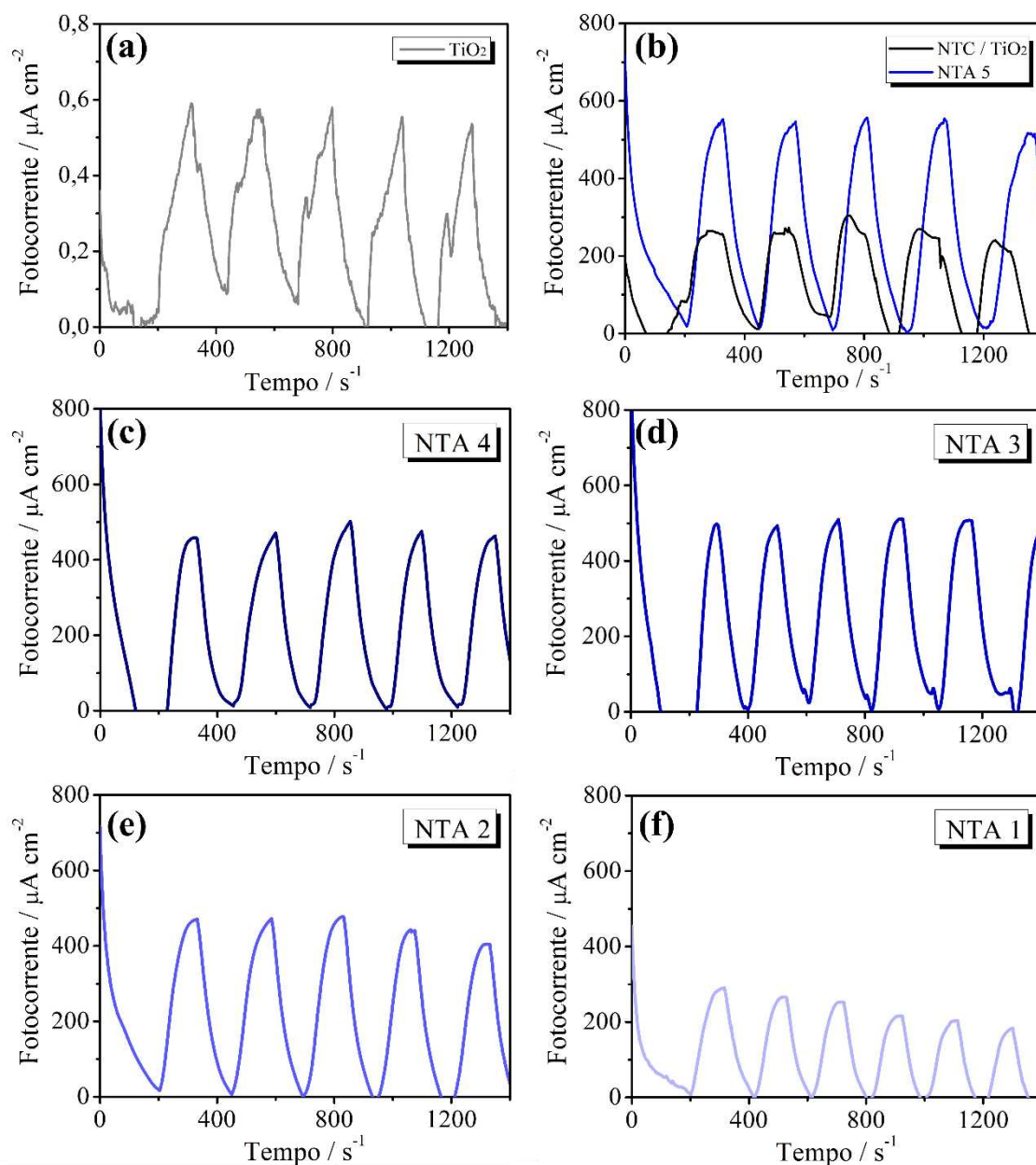
FIGURA 38 – Voltamogramas obtidos em ciclos de claro - com incidência luminosa (ON) e escuro - na ausência de luz (OFF) para diferentes amostras. Voltamogramas dos filmes NTC/TiO₂/AP em a, b, c, d, e. Voltamogramas dos brancos NTC (f), NTC/AP (g) e TiO₂ (h). Voltametria cíclica realizada em 20 mV s⁻¹ e solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ KCl, 10,0 mmol L⁻¹ KI e 1,0 mmol L⁻¹ I₂.



Em seguida foram conduzidas as medidas de fotocorrente propriamente ditas. Na mesma configuração de cela e calibração da lâmpada utilizadas na voltametria cíclica, foram feitas medidas de cronoamperometria alternando entre ciclos de claro e escuro. Esta alternância é feita cobrindo e descobrindo a lâmpada manualmente ao longo do experimento. Os filmes foram avaliados por um período de 1400 segundos a 0,8 V. Foram testadas outras condições de potencial e parâmetros do equipamento, visando determinar a condição ideal de análise, mas estes testes não serão apresentados. A FIGURA 39 ilustra os resultados iniciais obtidos para as diferentes amostras avaliadas.

Resultados e Discussão

FIGURA 39 – Medidas de fotocorrente para os filmes TiO_2 em (a); NTC/ TiO_2 e NTA 5 em (b) e demais compostos em c-f.



Os resultados médios das fotocorrentes geradas pelos diferentes filmes são mostrados na TABELA 5.

TABELA 5 – Valores médios de fotocorrente geradas pelos filmes NTC/ TiO_2 /AP.

Filme	TiO_2	NTC/ TiO_2	NTA 1	NTA 2	NTA 3	NTA 4	NTA 5
Fotocorrente / $\mu\text{A cm}^{-2}$	0,563	254	280	452	496	472	538

O filme de TiO_2 individualmente quase não gera corrente, apresentando um valor de apenas $0,563 \mu\text{A cm}^{-2}$, na ordem de mil vezes menor que as demais amostras. Em combinação com o nanotubo no compósito NTC/ TiO_2 , considerado um compósito preparado a partir de 0,5 mg de NTC, houve um incremento muito alto na corrente gerada. A geração de corrente neste material pode ser atribuída aos óxidos de ferro presentes no NTC, que são materiais fotossensíveis e já testados como fotoanodo em DSSCs.^{171,172} Incrementos ainda mais significativos são mostrados pelos compósitos NTA, em que houve a adição da camada fotossensibilizante propriamente dita, o azul da Prússia.

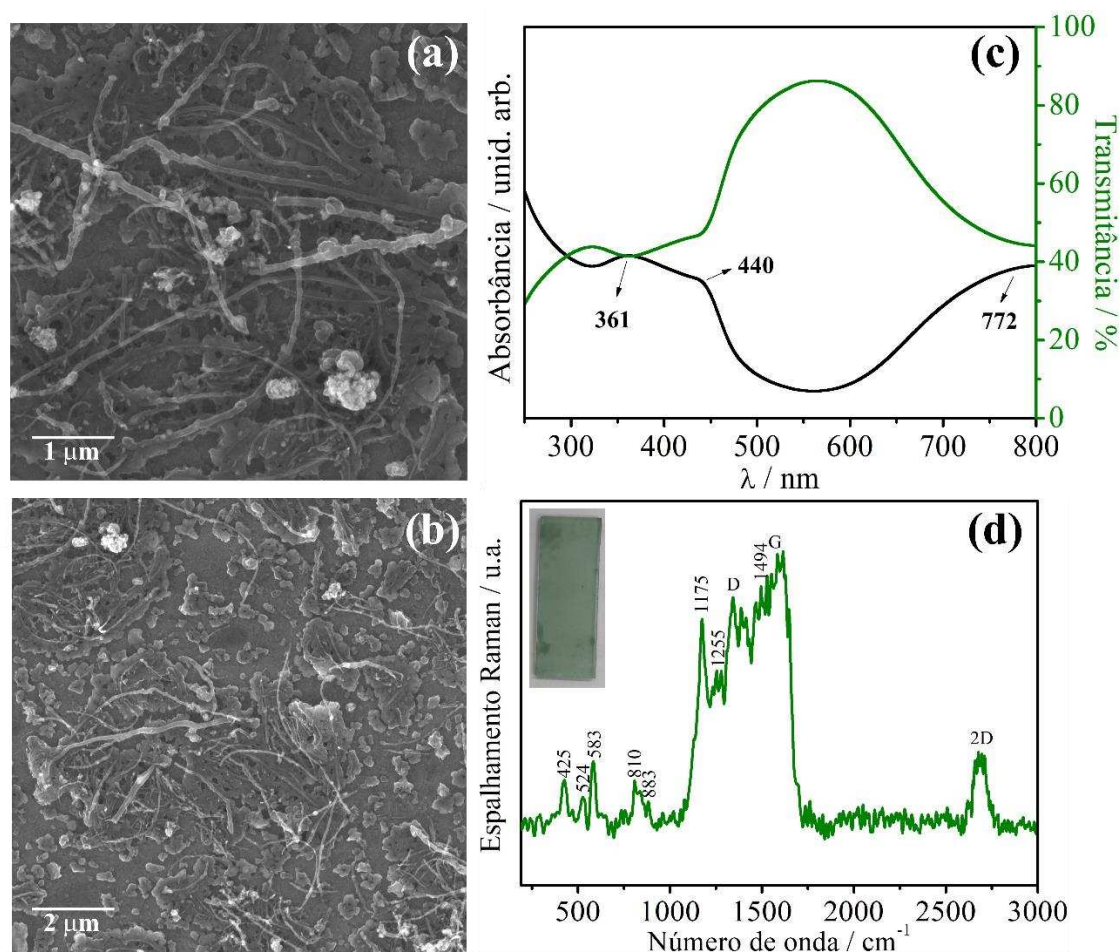
Nota-se que o valor de fotocorrente gerado pelo filme NTA 1 é muito menor quando comparado aos demais NTAs e semelhante ao compósito NTC/ TiO_2 , indicando que com baixíssimas quantidades do fotossensibilizante a capacidade de absorção da radiação é altamente prejudicada, como esperado. Para os demais, a média dos valores se mantém próxima, havendo a tendência do aumento da fotocorrente diretamente proporcional ao aumento da camada fotossensibilizante, a exceção do filme NNTA 4. Neste caso, algum fator no próprio manuseio do filme antes da medida pode ter influenciado no resultado. O filme NTA 5 se mostrou o mais eficiente em termos de absorção de energia, registrando uma fotocorrente de $538 \mu\text{A cm}^{-2}$, sendo um candidato altamente promissor para a construção do disposto fotovoltaico proposto.

4.1.2. Contra eletrodo

Para a confecção do dispositivo são necessários o fotoanodo, o eletrólito e o contra eletrodo. O compósito NTC/PANI foi escolhido como contra eletrodo inicial por ser de fácil preparo, apresentar baixo custo e maior abundância em comparação com a platina. Ainda, pertence a uma das classes de “novos contra eletrodos”, a dos nanocompósitos entre materiais de carbono e polímeros, com boas performances descritas na literatura.¹⁷³ O compósito foi caracterizado por espectroscopia Raman, UV-Vis e MEV, FIGURA 40.

Resultados e Discussão

FIGURA 40 – Caracterizações do compósito NTC/PANI: imagens de MEV em (a) e (b), espectros de UV-Vis em (c) -absorbância em preto e transmitância em verde- e espectro Raman e imagem digital do filme em (d).



As imagens de MEV na FIGURA 40a e b permitem a visualização da morfologia do contra eletrodo preparado, contando com a presença dos nanotubos em formato de bastões alongados dispostos acima da polianilina, que apresenta morfologia granular. Na FIGURA 40c se tem os espectros de UV-Vis, evidenciando as três principais bandas do polímero: em 361, 440 e 772 nm. A polianilina é constituída por unidades chamadas quinóides e benzenóides, oxidadas e reduzidas, respectivamente, e pode se apresentar em diferentes formas estruturais que variam de acordo com o grau de oxidação do polímero. A forma de interesse para este trabalho é sua forma condutora, chamada de sal esmeraldina, obtida através da dopagem em meio ácido.¹⁷⁴ Este perfil espectroscópico indica a obtenção do material na forma desejada, com a banda em 361 nm sendo referente a uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, e as bandas em 440 e 772 nm transições da banda de valência para a banda

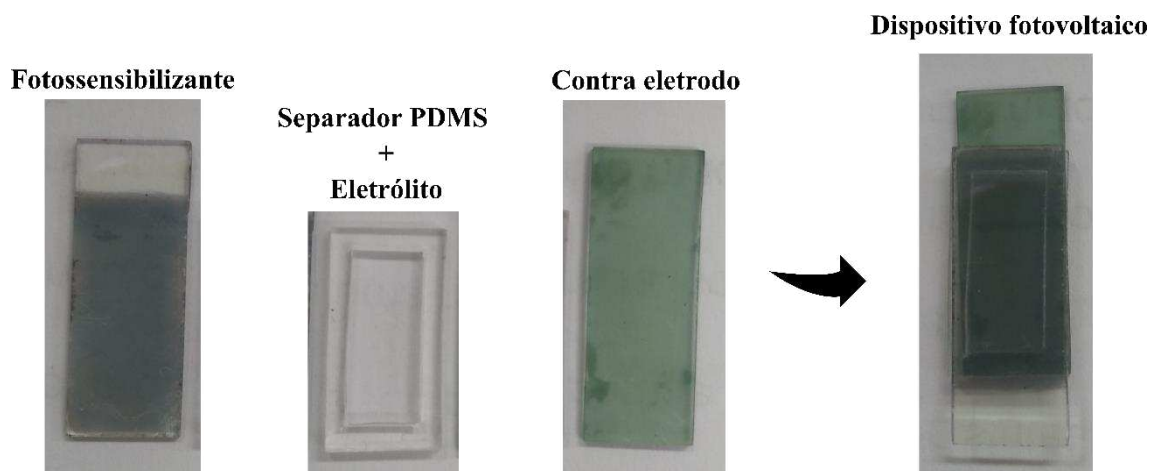
Resultados e Discussão

polarônica e bipolarônica (níveis eletrônicos criados dentro do *band gap* resultante da formação de cátions radicais devido à remoção de elétrons da BV durante a oxidação).¹⁷⁵ O espectro de transmitância mostra um valor de $T_{550\text{nm}} = 86\%$, corroborando a transparência visível a olho nu para o filme. O espectro Raman do compósito é mostrado na FIGURA 40d, no qual se nota as bandas D, G e 2D dos NTCs, descritas anteriormente, além de um número muito grande de bandas, todas atribuídas à polianilina em sua forma sal esmeraldina: 425 cm^{-1} deformação (C-C) fora do plano, 524 cm^{-1} deformação (C-C) fora do plano, 583 cm^{-1} vibrações de unidades fenoxazina, 810 cm^{-1} deformação (C-N-C) de aminas, 883 cm^{-1} deformação do anel benzenóide no plano, 1175 cm^{-1} deformação (C-H) em anéis quinóides, 1255 cm^{-1} estiramento (C-N) de unidades polarônicas e 1494 cm^{-1} estiramento (C=N) em unidades quinóides.^{176,177} A caracterização apresentada indica o sucesso na obtenção do contra eletrodo proposto, sendo possível seguir na montagem do dispositivo.

4.1.3. Construção do dispositivo

O dispositivo proposto é ilustrado na FIGURA 41, na qual é possível verificar seus três componentes: o compósito NTA 5 como camada fotossensibilizante, o separador PDMS que comporta o eletrólito líquido utilizado (não mostrado na imagem) e o contra eletrodo, bem como a montagem do dispositivo unindo estas três camadas como um sanduíche.

FIGURA 41 – Componentes utilizados na montagem do dispositivo fotovoltaico e dispositivo após montagem.

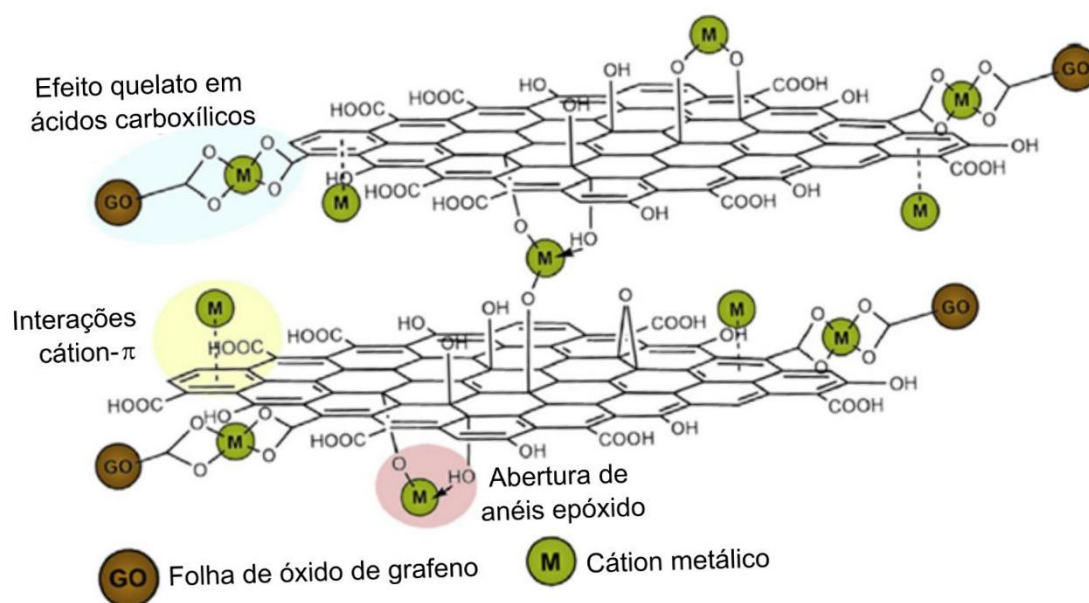


Esta configuração é a primeira a ser testada, na qual o eletrólito será o par I^-/I_3^- - mas em solução aquosa, em oposição ao meio orgânico geralmente utilizado- e o contra eletrodo será o filme compósito NTC/PANI. Em seguida já se tem a intenção de substituir o eletrólito por uma solução aquosa de hexacianoferrato, em que o par redox será Fe^{3+}/Fe^{2+} , que se mostrou eficiente em estudos recentes da literatura, tem menor custo que I^-/I_3^- e é atóxico.¹⁷⁸ Também será feita a substituição do contra eletrodo por um compósito de NTC/PEDOT,⁴¹ fazendo as diferentes combinações possíveis entre estes componentes a fim de encontrar aquela que agregue maior eficiência de conversão à célula. Infelizmente, ainda não foi possível realizar as medidas dos dispositivos, devido aos problemas estruturais causados pela pandemia de COVID-19. Esses procedimentos experimentais fazem parte da proposta de continuação desse trabalho.

4.2. Nanocompósitos entre GO/rGO e hexacianometalatos

Nesta etapa do trabalho será mostrado o desenvolvimento de uma metodologia simples e prática de formação de compósitos entre o grafeno e AP ou CuAAP, utilizando-se cátions de metais de transição incorporados à estrutura do GO como reagentes para a síntese eletroquímica heterogênea do AP ou CuAAP. Para tal, alguns fatores foram levados em consideração. Inicialmente é interessante dizer que o GO apresenta uma elevada área superficial, bem como grupos funcionais polares (-OH, -COOH, epóxido) em sua estrutura, fatores que em conjunto fazem com que o material apresente uma alta capacidade de adsorção de cátions metálicos.^{120,122,123} Para além disso, cátions metálicos podem interagir com sua estrutura através de três mecanismos distintos:¹¹⁸ i) interações eletrostáticas entre os cátions e grupos funcionais que apresentam carga negativa, ou interações do tipo cátion- π , entre os cátions e os elétrons dispostos na nuvem π da estrutura basal do grafeno; ii) interação com os grupos epóxido, com os cátions promovendo uma abertura do anel; iii) coordenação dos cátions com os grupamentos carboxilato. Estas três possibilidades são ilustradas na FIGURA 42. Desta forma, o intuito é o de inserir os cátions metálicos Fe^{3+} e Cu^{2+} no GO, promover uma redução do material e então utilizá-lo como precursor para a eletrodeposição dos hexacianometalatos.

FIGURA 42 – Modelo para a localização das ligações entre cátions metálicos e folhas de GO.

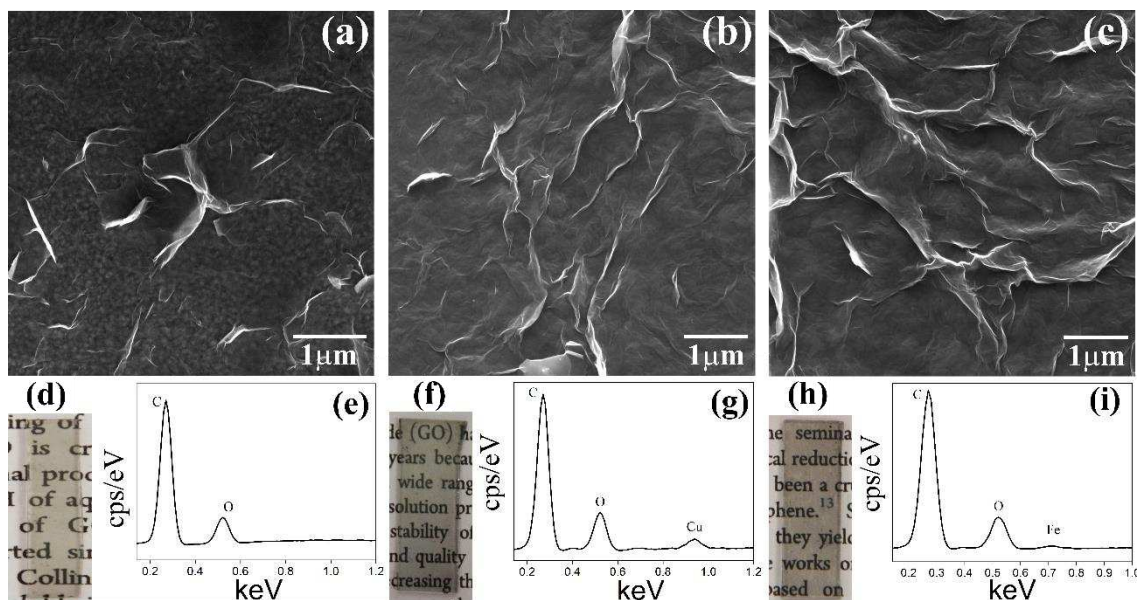
FONTE – Zhao e colaboradores.¹¹⁸

O primeiro passo foi a inserção dos cátions no GO. Na FIGURA 43 são mostradas as imagens de MEV do GO puro em (a), GO/Cu²⁺ em (b) e GO/Fe³⁺ em (c). Podem ser observadas nas três imagens de forma bem clara as folhas de GO bem definidas, com as dobras e bordas características.¹⁷⁹ É importante destacar que não há diferença visual nesta técnica entre o GO puro e após a inserção dos metais, ou seja, não houve alteração morfológica neste processo. Nas três imagens também é visível a estrutura do FTO, substrato em que os filmes foram depositados, caracterizado por uma morfologia granular e localizado embaixo das folhas de GO. O primeiro indício de que houve de fato a inserção dos cátions na estrutura do GO é visto na análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na FIGURA 43e, 43g e 43i para os filmes de GO puro, GO/Cu²⁺ e GO/Fe³⁺, respectivamente. Esta é uma análise qualitativa, realizada com um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, que fornece informações acerca da composição químicas das amostras. O espectro de EDS do GO mostra a presença dos elementos carbono e oxigênio, com o carbono da estrutura em si e o oxigênio devido à presença dos grupos funcionais. Para o filme GO/Cu²⁺ o EDS mostra a presença de cobre e para o de GO/Fe³⁺ a presença de ferro. Ainda na FIGURA 43, são ilustradas as imagens fotográficas dos filmes de GO puro (FIGURA 43d), GO/Cu²⁺ (FIGURA 43f) e GO/Fe³⁺ (FIGURA 43h). As fotos mostram que os

Resultados e Discussão

filmes com os cátions adquiriram uma coloração um pouco mais escura comparados aos de GO puro, mas sem diferenças entre si. Os três filmes apresentam a coloração marrom característica, assim como alta transparência, homogeneidade e qualidade óptica.

FIGURA 43 – Imagens de MEV (a-c); fotografias digitais (d, f, h) e espectros de espectroscopia de energia dispersiva (e, g, i) para GO (a, d, e), GO/Cu²⁺ (b, f, g) e GO/Fe³⁺ (c, h, i).

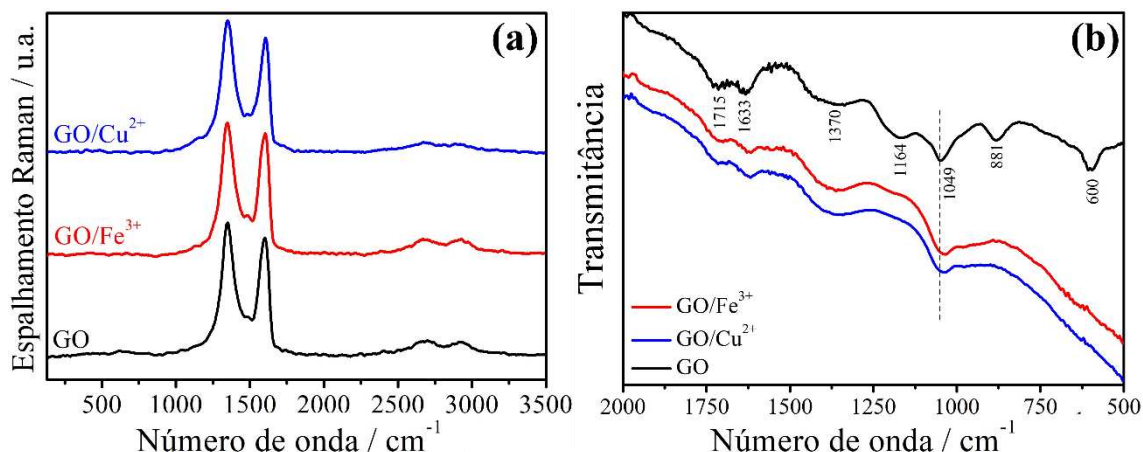


Os espectros vibracionais dos três filmes são mostrados na FIGURA 44, com Raman em 44a e infravermelho em 44b. No espectro Raman do GO são evidenciadas quatro bandas, sendo a banda D em 1350 cm⁻¹, banda G em 1601 cm⁻¹, banda 2D em 2667 cm⁻¹ e banda D+G em 2923 cm⁻¹. O espectro é muito semelhante àquele apresentado pelo nanotubo de carbono, ilustrando a esperada semelhança estrutural entre os materiais, uma vez que o NTC é definido como uma folha de grafeno enrolada. A banda mais intensa é a banda D, caracterizada pela presença de defeitos, distorções que foram geradas na estrutura durante o processo de oxidação, deixando diversos domínios sp³ presentes. As bandas D e D' não aparecem para o grafite e grafeno pristino, sendo exclusivamente observadas quando há alguma desordem na estrutura. Além disso, é interessante destacar que essas bandas ou modo vibracionais não correspondem aos defeitos, mas sim são evidenciadas devido à sua presença. O efeito que se tem é o de que os defeitos induzem processos não permitidos nos materiais puros, ou seja, cuja polarizabilidade não sofria alteração até então.¹⁷³ A banda G está relacionada com os modos de vibração da ligação C=C da rede de átomos de carbono em hibridização sp² e se apresenta em sobreposição a banda D'.¹⁸⁰ As bandas 2D e D+G

Resultados e Discussão

são *overtones*.^{130,179} O perfil espectroscópico é muito semelhante para GO/Fe³⁺ e GO/Cu²⁺, com uma pequena alteração da banda G de 1601 cm⁻¹ no GO para 1603 cm⁻¹ em GO/Fe³⁺ e 1606 cm⁻¹ em GO/Cu²⁺, devido a alteração no ambiente químico da rede de átomos de carbono provocada pela mudança nos grupos funcionais resultante da interação com os cátions.

FIGURA 44 – Espectros Raman em (a) e infravermelho em (b) para o GO em preto, GO/Cu²⁺ em azul e GO/Fe³⁺ em vermelho.



O espectro vibracional na região do infravermelho, FIGURA 44b, pode ser utilizado como uma forma de entender o mecanismo envolvido na incorporação dos cátions na estrutura do GO. O espectro do GO é bastante complexo, havendo sobreposição de bandas devido à presença de um alto número de grupos funcionais.¹⁸¹ Algumas bandas podem ser atribuídas com maior assertividade para o GO, em preto: em 1715 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$ de ácidos carboxílicos); 1633 cm⁻¹ (δ_{HOH} de água adsorvida); 1370 cm⁻¹ (δ_{OH} de COOH); 1164 cm⁻¹ (ν_{C-O} de epóxidos); 1049 cm⁻¹ (ν_{C-O} de carboxilas) e 881 cm⁻¹ (δ_{C-O-C} de epóxido).^{182,183} Os espectros do GO/Cu²⁺ e GO/Fe³⁺ são semelhantes ao do GO, mas não apresentam as bandas em 1164 e 881 cm⁻¹, ambas relacionadas à presença do grupo epóxido. Esse é um forte indício de que os cátions metálicos se incorporaram na estrutura do GO pelo mecanismo em que há interação com os epóxidos, induzindo a uma abertura do anel e posterior interação com os átomos de oxigênio remanescentes. A interação por este mecanismo é interessante pois os grupamentos epóxido se encontram bem distribuídos no plano basal do GO, garantindo uma distribuição homogênea dos cátions incorporados. Considerando os cátions utilizados, é provável que também haja interação do tipo cátion- π , principalmente com o íon Cu²⁺, cuja literatura reporta uma forte interação desta natureza.¹⁸⁴ Ainda, a banda relativa ao estiramento da ligação C-O da função ácido carboxílico sofre um deslocamento de 1049 cm⁻¹ no GO para 1036 cm⁻¹

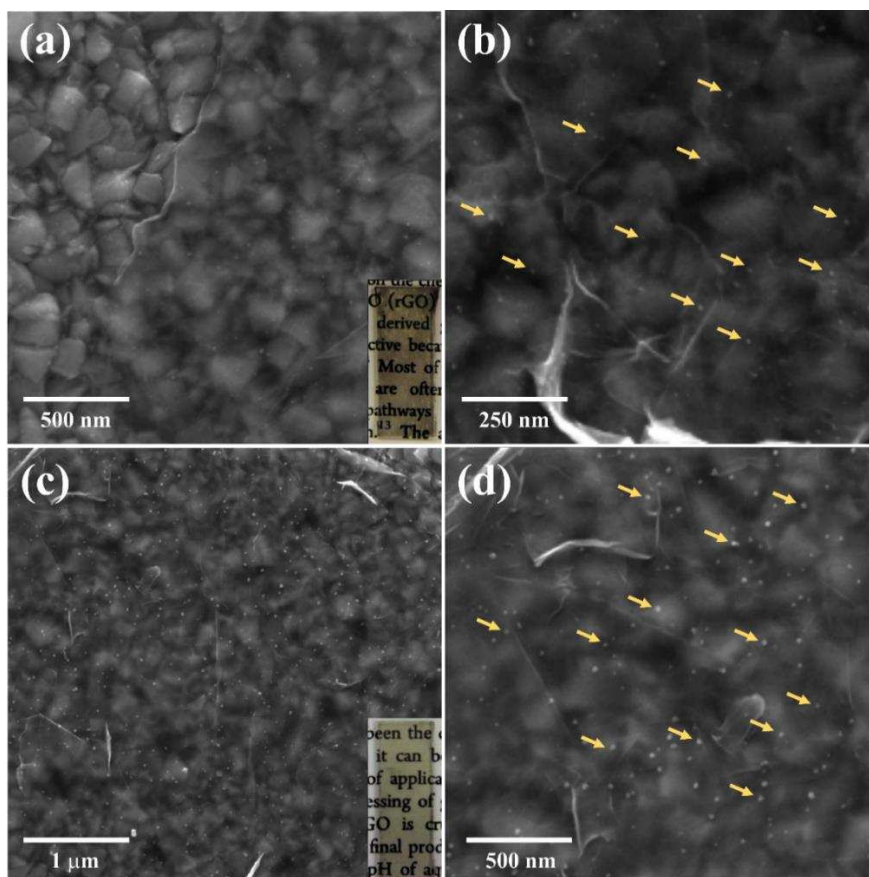
Resultados e Discussão

em GO/Cu^{2+} e 1033 cm^{-1} em GO/Fe^{3+} , indicando uma possível interação também com este grupamento.

Os resultados mostrados até o momento confirmam que a inserção dos cátions Fe^{3+} e Cu^{2+} na estrutura do GO foi bem-sucedida, procedimento realizado de forma muito simples, apenas pela imersão de filmes de GO em soluções aquosas dos cátions em questão. Além da utilização das amostras GO/Cu^{2+} e GO/Fe^{3+} como precursores para a preparação de hexacianometalatos, duas novas amostras foram preparadas, reduzindo-se estas quimicamente com uma solução de borohidreto de sódio, visando a conversão do GO (isolante) para o rGO (condutor). Durante esse processo os cátions metálicos presentes nas amostras também serão afetados, e devem ser reduzidos a diferentes espécies, de acordo com a especificidade de cada um. As amostras resultantes do tratamento com borohidreto de sódio serão referidas como rGO/Cu e rGO/Fe, provenientes das amostras GO/Cu^{2+} e GO/Fe^{3+} , respectivamente.

A FIGURA 45 mostra as imagens de MEV das amostras rGO/Cu (FIGURA 45a, b, c) e rGO/Fe (FIGURA 45d, e, f).

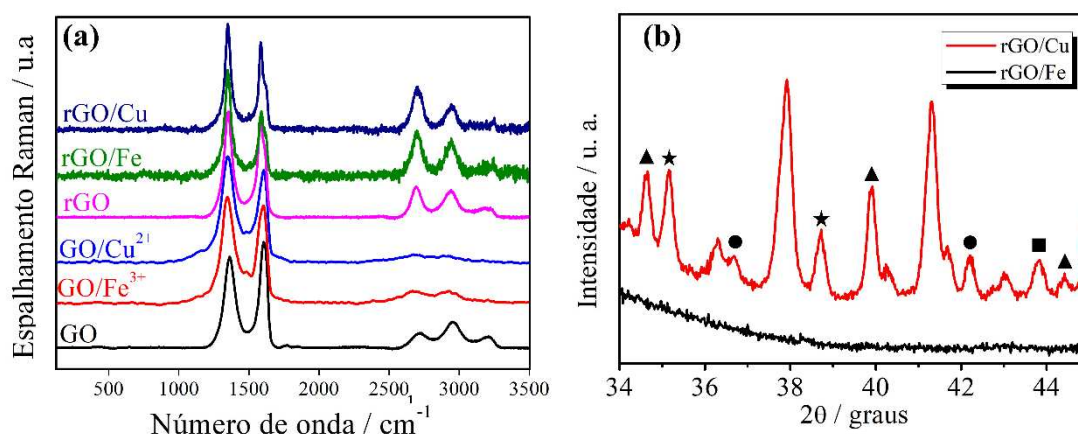
FIGURA 45 – Fotografias digitais e imagens de MEV dos filmes rGO/Cu (a-b) e rGO/Fe (c-d) após a redução com NaBH_4 . Em b e d as setas indicam as nanopartículas metálicas formadas.



Resultados e Discussão

São mostradas imagens em diferentes magnificações, nas quais se nota que o rGO manteve a morfologia observada para o GO, caracterizada por folhas e bordas bem definidas, localizadas acima do substrato de FTO com sua morfologia granular. Nas imagens c e f se tem um destaque para as nanopartículas metálicas formadas, se apresentando muito brilhantes e pequenas, com diâmetros variando entre 20 e 30 nm, decorando as folhas de rGO. O diâmetro das partículas foi medido através da coleta de uma sequência de imagens de MEV, a partir das quais foi calculada esta variação de tamanho médio. Na FIGURA 45 a e c foram inseridas as imagens fotográficas dos filmes rGO/Cu e rGO/Fe, respectivamente. As fotos mostram que houve uma alteração na coloração dos filmes quando comparados com GO/Cu²⁺ e GO/Fe³⁺, no entanto, mantendo transparência e qualidade óptica. A redução do GO a rGO foi confirmada por espectroscopia Raman, FIGURA 46. Os espectros das amostras rGO/Cu e rGO/Fe mostram as bandas características do rGO, mais finas e definidas quando comparadas as do GO: banda D (1350 cm⁻¹), banda G (1585 cm⁻¹), banda D' (1615 cm⁻¹), banda 2D (2700 cm⁻¹), banda D+G (2945 cm⁻¹) e banda 2D' (3226 cm⁻¹).

FIGURA 46 – Espectros Raman dos filmes antes e após o processo de redução em (a) e difratograma de raios X após a redução em (b). No difratograma, os círculos representam Cu₂O, as estrelas CuO, os triângulos Cu(OH)₂ e o quadrado Cu.



A largura das bandas D e G e a razão I_D/I_G para as amostras são mostradas na TABELA 6, com os respectivos valores de desvio padrão. De forma geral, o valor de I_D/I_G é maior para as amostras baseadas em rGO, quando comparadas as amostras com GO. Sendo um clássico indicativo da concentração de defeitos na estrutura, poderíamos dizer que as estruturas com rGO se apresentam mais defeituosas do que as com GO. No entanto, a posição da banda G é próxima de 1581 cm⁻¹ nos espectros de rGO, enquanto para o GO varia entre 1595 e 1602 cm⁻¹. Além disso, as bandas 2D e D + G são

Resultados e Discussão

evidenciadas com maior intensidade nos espectros de rGO, com ambos os fatores indicando um aumento no grau de grafitação da amostra. Contudo, mesmo após a redução, a estrutura do rGO ainda mantém alguns grupos oxigenados, bem como locais em que a rede de átomos não foi refeita, deixando carbonos com hibridização sp^3 . Isso resulta em defeitos chamados de Stone-Wales, caracterizados pela formação de pentágonos e heptágonos na estrutura, o que aumenta a intensidade da banda D, e como consequência a razão I_D/I_G , e faz ser evidenciada a banda D'.¹⁷³

Quanto à largura das bandas, como se nota na TABELA 6, a largura da banda D é reduzida à metade quando comparados os materiais baseados em GO com os baseados em rGO. Para a banda G o efeito não é tão pronunciado, mas a banda também se mostra mais fina nas amostras com rGO.

TABELA 6 – Razão I_D/I_G e largura a meia altura (*full width of half maximum* - FWHM) das bandas D e G dos filmes baseados em GO e rGO.

	GO	rGO/	GO/Cu ²⁺	rGO/Cu	GO/Fe ³⁺	rGO/Fe
I_D/I_G	$1,15 \pm 0,08$	$1,38 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,09$
FWHM						
banda D	$105,8 \pm 5,7$	$61,8 \pm 2,1$	$117,4 \pm 2,6$	$57,9 \pm 3,1$	$112,4 \pm 5,7$	$54,4 \pm 8,3$
/ cm⁻¹						
FWHM						
banda G	$67,4 \pm 1,6$	$48,7 \pm 1,2$	$70,7 \pm 1,4$	$50,7 \pm 3,0$	$70,7 \pm 0,8$	$44,3 \pm 8,8$
/ cm⁻¹						

A redução dos metais foi estudada por difratometria de raios X, FIGURA 46 b. Os difratogramas foram adquiridos em amostras na forma de pó, obtidas de maneira semelhante aos filmes finos, mas realizando a secagem da dispersão de GO no início do processo e seguindo com o material em pó ao invés do método interfacial para formar o filme. Esse procedimento foi adotado devido a espessura fina dos filmes e ao pequeno número de nanopartículas presentes, que fizeram com que nenhum sinal fosse obtido nas amostras de rGO/Cu e rGO/Fe coletadas diretamente nos filmes. Vários picos amplos e definidos podem ser vistos na amostra de rGO/Cu, em que as fases Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂ e Cu podem ser identificadas, indicando que mistura de óxido de cobre, hidróxido de cobre e cobre metálico foi obtida após o tratamento químico do GO/Cu²⁺ com solução de NaBH₄. Mais especificamente, foram evidenciados quatorze picos no

Resultados e Discussão

difratograma, dentre os quais oito foram atribuídos. A primeira espécie identificada foi o CuO, através dos picos em $d = 2,55 \text{ \AA}$, plano (002) e $d = 2,33 \text{ \AA}$, plano (111).^{185,186} A segunda espécie foi o Cu₂O, com os picos $d = 2,45 \text{ \AA}$, plano (111) e $d = 2,14 \text{ \AA}$, plano (200).¹⁸⁷ A terceira espécie foi o Cu(OH)₂, através dos picos em $d = 2,59 \text{ \AA}$, plano (002), $d = 2,56 \text{ \AA}$, plano (130) e $d = 2,04 \text{ \AA}$, plano (131).¹⁸⁸ Por fim, nesta amostra foi evidenciada a presença de cobre metálico, com o pico $d = 2,07 \text{ \AA}$, plano (111).¹⁸⁹ Além disso, todos os picos apresentam alargamento, característico para difratogramas de partículas muito pequenas tais quais as nanopartículas obtidas. No difratograma do rGO/Fe não foi evidenciado nenhum pico, indicando que mesmo em pó a quantidade de nanopartículas presentes ainda é muito baixa para gerar um sinal significativo no difratograma.

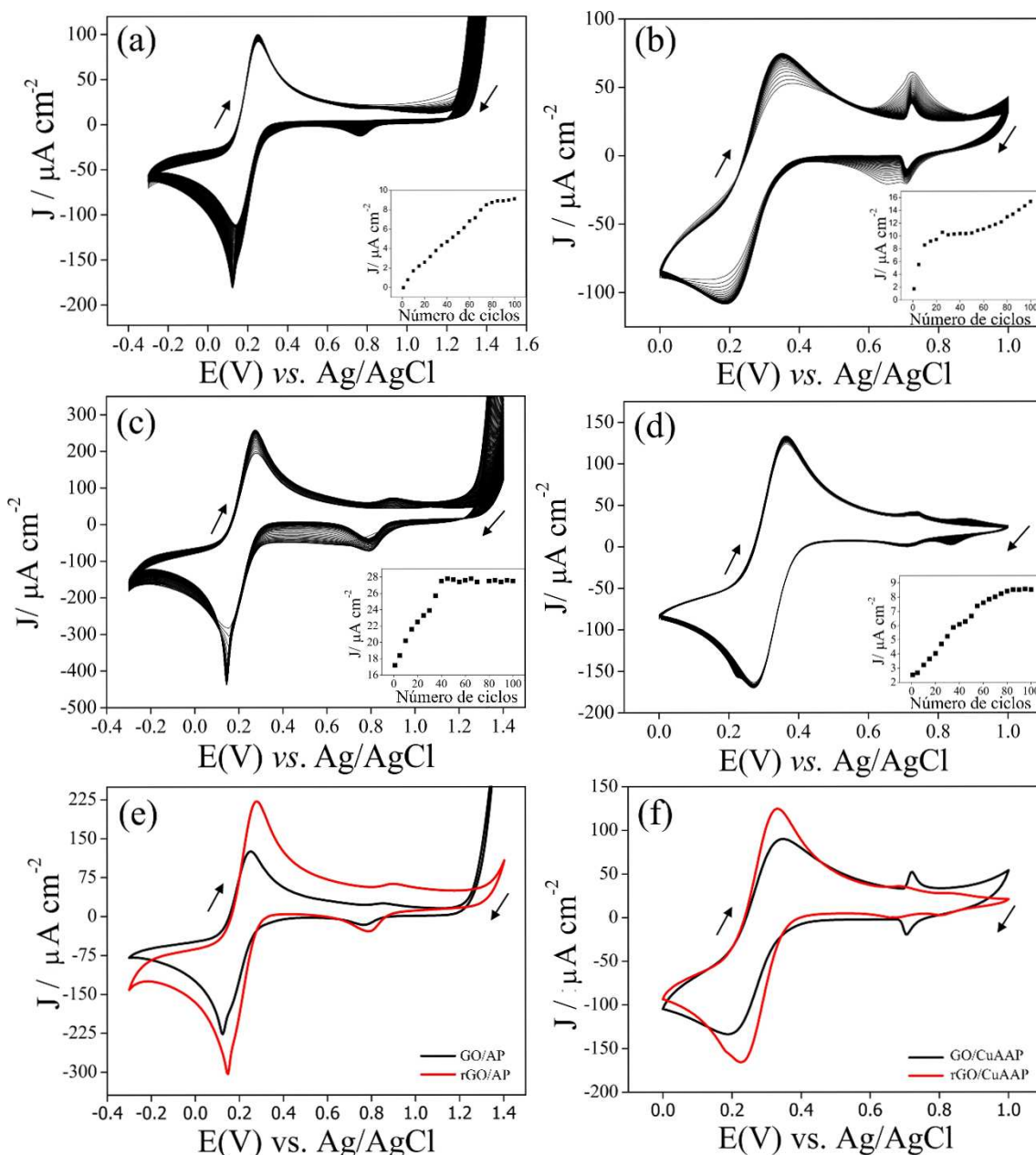
As análises de MEV, EDS, Raman, FTIR e DRX confirmam então o sucesso do procedimento de inserção dos cátions metálicos na estrutura do GO, bem como da redução do GO a rGO. Todas as amostras preparadas (GO/Cu²⁺ e GO/Fe³⁺, rGO/Cu e rGO/Fe) foram utilizadas como fontes de Fe³⁺ e Cu²⁺ para a próxima etapa da metodologia: a formação dos hexacianometalatos (AP e CuAAP) a partir de uma reação eletroquímica heterogênea com íons ferri/ferrocianeto em solução, através de um procedimento de voltametria cíclica.

4.2.1. Preparação e caracterização dos hexacianometalatos

A FIGURA 47a-d mostra os 100 ciclos voltamétricos realizados para a eletrodeposição das amostras GO/Fe³⁺ (a), GO/Cu²⁺ (b), rGO/Fe (c) e rGO/Cu (d). Para todos os voltamogramas se tem o perfil de eletrodeposição característico já discutido para as amostras NTC/TiO₂, com o aumento da corrente diretamente proporcional ao número de ciclos, como visto nos gráficos de corrente vs número de ciclos inseridos nos voltamogramas, indicando o crescimento das espécies ativas ao longo do processo. Após a eletrodeposição os compósitos foram nomeados como: GO/AP, GO/CuAAP, rGO/AP e rGO/CuAAP. Os perfis para GO/AP (a) e rGO/AP (c) são semelhantes entre si e com os compósitos do tipo NTA descritos anteriormente, com os dois processos redox característicos do azul da Prússia. A saber, a interconversão do AP ao branco da Prússia em $E_{1/2}=0,22 \text{ V}$ e a interconversão do AP ao verde de Berlin, com $E_{1/2}= 0,85 \text{ V}$.

Resultados e Discussão

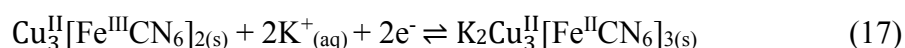
FIGURA 47 – Representação dos cem ciclos voltamétricos realizados em GO/Fe³⁺ (a), GO/Cu²⁺ (b), rGO/Fe (c) e rGO/Cu (d). As medidas foram feitas em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ como eletrólito Ag/AgCl como referência e Pt como contra eletrodo. Para o AP o procedimento foi realizado de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s⁻¹ e pH 7 e para o CuAAP de 0,0 a 1,0V a 20 mV s⁻¹ e pH 2. Os gráficos inseridos nos voltamogramas representam a intensidade da corrente em 0,8 V (a), 0,8 V (b), 0,7 V (c) e 0,9 V (d), de acordo com o número de ciclos.



Os voltamogramas dos materiais a base de cobre apresentam um perfil eletroquímico distinto, sendo mostrados na FIGURA 47b (GO/CuAAP) e 47d (rGO/CuAAP). O voltamograma do nanocompósito GO/CuAAP apresenta dois pares redox, sendo o primeiro em $E_{1/2} = 0,29$ V, referente ao eletrólito, e o segundo em

Resultados e Discussão

$E_{1/2} = 0,7$ V, devido ao par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ da estrutura do complexo, como mostra a equação 17.¹¹³ É interessante destacar o perfil deste segundo par, que se apresenta largo nos primeiros ciclos, e vai se tornando cada vez mais fino, definido e reversível ao decorrer do processo de eletrodeposição. Relembrando, a reversibilidade de um processo eletroquímico é caracterizada pela presença de picos na varredura direta e inversa de potencial, sendo que quanto menor a diferença no valor de potencial entre os dois, maior a reversibilidade. Para o compósito em questão a diferença é de apenas 0,015 V, sendo, portando, altamente reversível.



Nota-se da equação 17 para o CuAAP e das equações 6 e 7 que descrevem os processos redox do AP, que todos ocorrem concomitantemente a entrada (redução) ou saída (oxidação) dos cátions K^+ da estrutura do complexo para a solução, corroborando a facilidade do processo de intercalação de íons sem alteração estrutural, descrito anteriormente para os HCMs.¹⁹⁰

Para o nanocompósito rGO/CuAAP são evidenciados três pares redox distintos, com $E_{1/2}=0,29$ V, $E_{1/2}=0,75$ V e $E_{1/2}=0,84$ V. O primeiro par é, novamente, referente ao eletrólito utilizado no sistema. Quanto ao segundo e terceiro, ambos são atribuídos ao par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ da estrutura do hexacianometalatos, tendo sido levantadas três hipóteses para a presença deste processo redox se apresentar como dois pares: i) ambos são referentes à estrutura do CuAAP, no entanto provenientes de regiões diferentes do filme, possivelmente com contato distinto com a solução eletrolítica; ii) ambos são referentes a estrutura do CuAAP, que pode ter se formado com diferentes estequiometrias, como uma estrutura de CuAAP incompleta ou mista;¹⁹¹ iii) os dois sinais se referem na verdade a uma mistura de HCMs, tendo sido formado o CuAAP e também o AP, um composto misto já reportado e denominado CuFeHCF. Na literatura este composto aparece com os pares redox com $E_{1/2}=0,2$ V, $E_{1/2}=0,78$ V e $E_{1/2}=0,9$ V, muito semelhantes aos valores aqui obtidos e correspondendo ao esperado para ambos, CuAAP e AP.¹⁹² Ainda, os dados de DRX comprovam a presença de diferentes espécies de Cu no material, tornando válidas tanto a segunda quanto a terceira possibilidade.

Ainda na FIGURA 47, se tem o perfil de crescimento da densidade de corrente com o número de ciclos, nos gráficos inseridos nos voltamogramas. De forma geral, para as quatro amostras preparadas se observa de fato a tendência de crescimento na

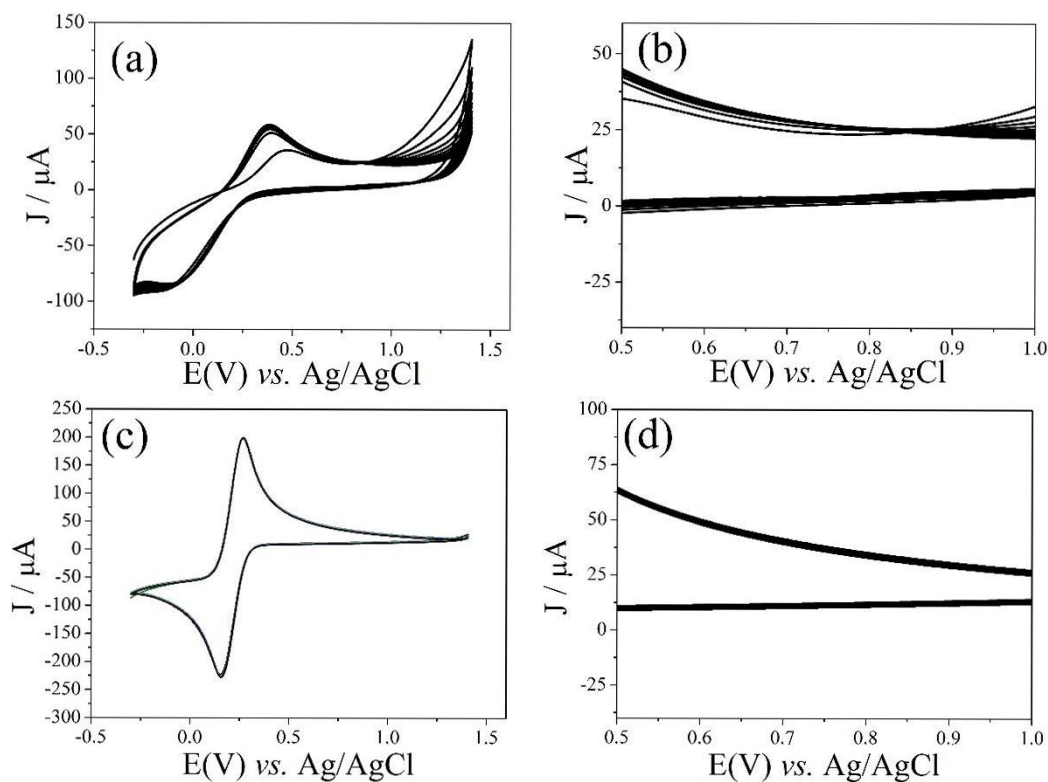
Resultados e Discussão

corrente, de acordo com a eletrodeposição. É interessante destacar, no entanto, que para cada um dos filmes o valor de densidade de corrente atinge um platô em um valor distinto de número de ciclos, indicando que os diferentes precursores chegam à estabilidade em momentos diversos. Por estabilidade aqui se entende que a reação de eletrodeposição não mais ocorre, pela ausência de variação da intensidade de corrente com o número de ciclos. Para o filme de GO/Cu²⁺ (FIGURA 47b) especificamente, os 100 ciclos não foram suficientes para a estabilização completa, pois ao fim deles ainda se nota um perfil de crescimento no gráfico.

Por fim, na FIGURA 47e e 47f se tem a visualização apenas dos centésimos ciclos voltamétricos para os filmes com AP (e) e CuAAP (f). Nestas figuras é possível ver com maior clareza a definição e intensidade de corrente dos processos redox dos HCMs, em comparação com a apresentação dos 100 ciclos em conjunto.

As mesmas condições de eletrodeposição utilizadas na formação dos HCMs foram aplicadas a filmes de GO e rGO puros, sem a incorporação dos cátions metálicos, com o resultado mostrado na FIGURA 48a-b para o GO e 48c-d para o rGO.

FIGURA 48 – Voltamogramas cíclicos do GO(a-b) e rGO (c-d) obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, de -0,3 a 1,4 V a 50 mV s⁻¹ e pH 7.

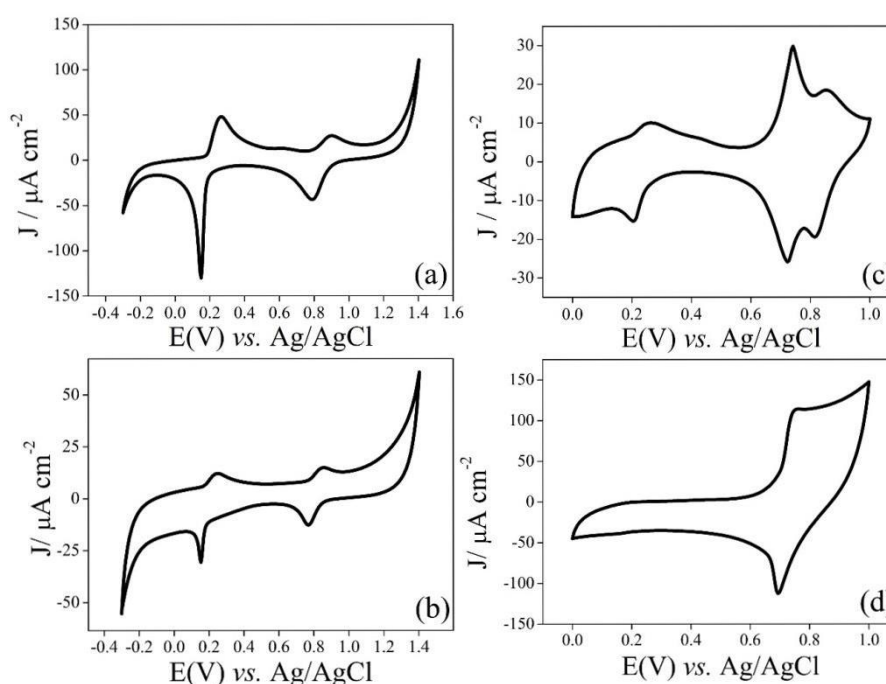


Resultados e Discussão

Nota-se que em ambos os voltamogramas não há qualquer sinal da formação dos HCMs, apenas o par redox característico da solução de ferri/ferrocianeto empregada como eletrólito. As imagens b e d são um zoom da região do voltamograma em que os sinais para o AP e CuAAP seriam observados, estando claramente desprovidas de qualquer sinal e sem apresentar nenhum aumento na densidade de corrente ao longo dos ciclos. Estes resultados comprovam que os cátions metálicos previamente inseridos no filme de GO têm um papel fundamental, como reagentes, para a eletrodeposição do AP e do CuAAP.

Após a eletrodeposição, os filmes de AAP tiveram sua eletroatividade avaliada por meio da análise de voltametria cíclica em eletrólito inerte, aqui utilizada uma solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas são ilustrados na FIGURA 49, sendo representado o primeiro ciclo para cada um dos compósitos.

FIGURA 49 – Segundo ciclo voltamétrico para os filmes rGO/AP (a), GO/AP (b), rGO/CuAAP (c) e GO/CuAAP (d) realizados em solução KCl 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas para os compósitos com AP foram obtidos usando -0,3 a 1,4 V a 50 mV s⁻¹ e pH 7 e para os compósitos com CuAAP de 0,0 a 1,0V a 20 mV s⁻¹ e pH 2.



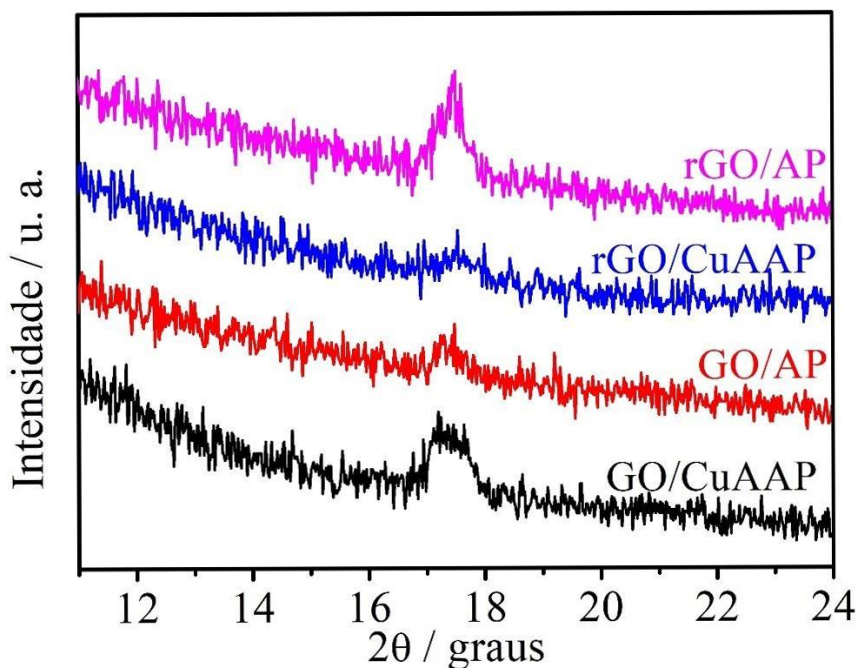
A partir destes voltamogramas fica ainda mais evidente a formação do AP nas amostras rGO/AP (FIGURA 49a) e GO/AP (FIGURA 49b), pois ambos os nanocompósitos apresentam os dois pares redox característicos e esperados para este

Resultados e Discussão

HCM. O mesmo pode ser dito para o compósito GO/CuAAP (FIGURA 49d), que apresenta os dois processos redox do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ da estrutura do complexo, corroborando a formação bem-sucedida do análogo de cobre. O voltamograma do rGO/AAP (FIGURA 49c) também concorda com o perfil visto inicialmente na eletrodeposição, com a presença de três pares redox distintos indicando, possivelmente, a formação de uma mistura entre o rGO/AP e rGO/CuAAP ou uma estrutura mista no rGO/CuAAP.

Além das análises do comportamento eletroquímico, a formação dos HCMs também foi confirmada por DRX, Raman e MEV. Os difratogramas de raios X dos filmes finos são mostrados na FIGURA 50, todos contendo um pico em $d \sim 5,14 \text{ \AA}$, referente ao plano (200) da estrutura do AAP.

FIGURA 50 – Difratogramas de raios X para GO/AP, GO/CuAAP, rGO/AP e rGO/CuAAP.

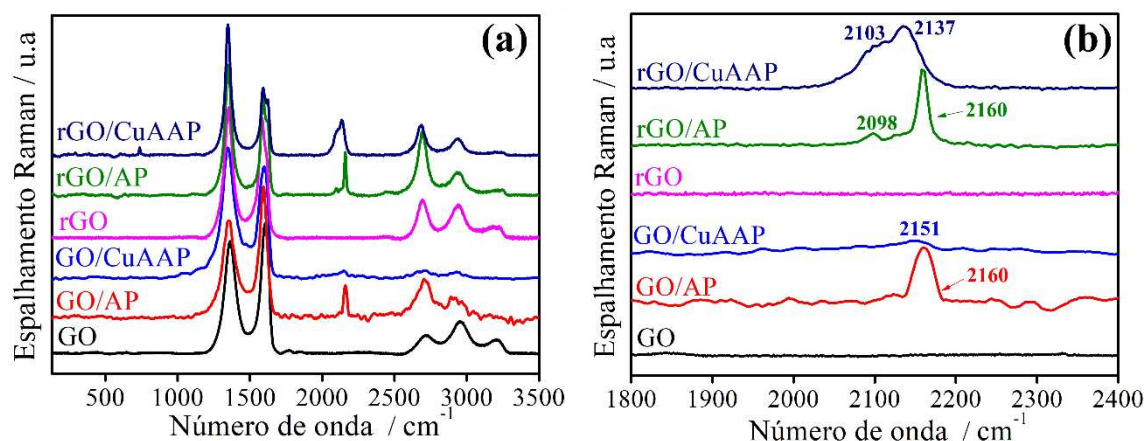


Os espectros Raman são mostrados na FIGURA 51, com uma comparação entre GO e rGO puros e após a formação dos compósitos. Na FIGURA 51a se nota que todos os espectros têm as bandas características do GO e rGO apresentadas e discutidas anteriormente. Além destas, se tem a presença de novas bandas na região de $2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$, evidenciadas no zoom na FIGURA 51b. Para os compósitos com AP, são

Resultados e Discussão

evidenciadas as bandas dos modos vibracionais da ligação $C\equiv N$ dos ligantes cianetos, as mesmas já descritas para os compósitos NTC/TiO₂/AP. Em ambos se tem a banda em 2160 cm⁻¹ (modo A_{1g}) e para o rGO/AP é possível verificar também a banda em 2098 cm⁻¹ (modo E_g). O interessante aqui é verificar a dependência ou sensibilidade que os modos vibracionais têm para com o ambiente químico e eletrônico no qual estão inseridos, sofrendo variação com o centro metálico na estrutura do HCM. A troca do metal tem influência direta na frequência da vibração, uma vez que esta frequência depende da eletronegatividade, número de oxidação e número de coordenação dos centros metálicos. O fator de maior influência nesta questão é a carga do cátion metálico, com o efeito retirador de elétrons do ligante para o metal, promovido pela ligação σ , sendo mais forte quando maior a carga do cátion.¹⁹³ Desta forma, os números de onda para os compósitos com CuAAP tendem a ser menores do que os vistos para o AP. Para o GO/CuAAP a banda está centrada em 2151 cm⁻¹, enquanto para o rGO/CuAAP se tem uma sobreposição de bandas gerando um alargamento, em que se evidenciam as bandas centradas em 2103 e 2137 cm⁻¹. Para os dois nanocompósitos se tem uma diferença em relação ao AP devido à alteração do metal de Fe para Cu, e entre si, sendo mais um indício de que o compósito rGO/CuAAP apresenta uma estrutura incompleta ou mista.

FIGURA 51 – Espectros Raman dos filmes obtidos em $\lambda = 532$ nm para GO/HCM e rGO/HCM em (a) e zoom na região que mostra os modos vibracionais da ligação $C\equiv N$ dos ligantes cianetos (b).



A largura das bandas e a razão I_D/I_G foi calculada para as amostras dos hexacianometalatos, com os resultados sendo mostrados na TABELA 7. Se observa o

Resultados e Discussão

mesmo efeito já descrito para as amostras após a inserção dos cátions e após a redução, havendo um aumento da razão I_D/I_G e uma diminuição na largura das bandas quando comparadas as amostras de GO com rGO. Destaca-se, ainda, um aumento mais significativo no valor da razão I_D/I_G ao se comparar as amostras com os hexacianometalatos com as amostras de GO/Mⁿ⁺ e rGO/M mostradas na TABELA 6, indicando que o procedimento de eletrodeposição aumenta a concentração de defeitos na estrutura grafitica.

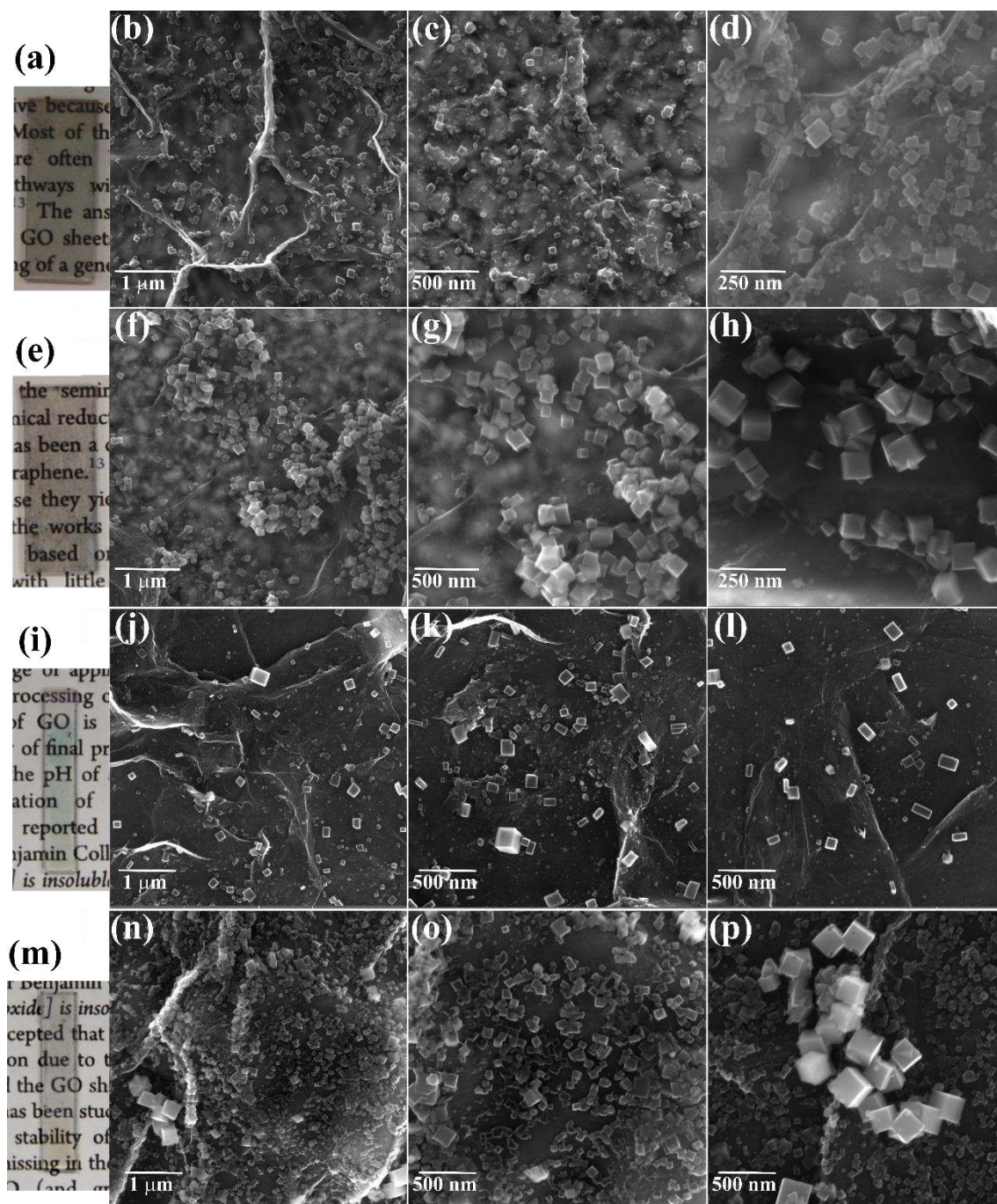
TABELA 7 – Razão I_D/I_G e largura a meia altura (*full width of half maximum* - FWHM) das bandas D e G dos filmes dos hexacianometalatos.

	GO	rGO/	GO/CuAAP	rGO/CuAAP	GO/AP	rGO/AP
I_D/I_G	1,15 ± 0,08	1,38 ± 0,02	1,16 ± 0,02	1,60 ± 0,14	1,14 ± 0,03	1,35 ± 0,01
FWHM						
banda D	105,8 ± 5,7	61,8 ± 2,1	108,5 ± 3,4	59,3 ± 1,6	117,3 ± 2,6	60,3 ± 0,6
/ cm⁻¹						
FWHM						
banda G	67,4 ± 1,6	48,7 ± 1,2	69,0 ± 3,0	56,8 ± 3,1	70,7 ± 1,4	47,6 ± 0,3
/ cm⁻¹						

Seguindo na caracterização dos HCMs, as imagens fotográficas e de MEV são mostradas na FIGURA 52. As fotos de todos os filmes mostram que a transparência, homogeneidade e qualidade óptica que havia desde os filmes de GO e rGO puros se mantêm após todos os processos realizados. Em relação à coloração, não há alteração para rGO/CuAAP (FIGURA 52a) e GO/CuAAP (FIGURA 52g), enquanto o rGO/AP (FIGURA 52d) e GO/AP (FIGURA 52j) apresentam uma tonalidade levemente azulada, característica do AP. As imagens de MEV ilustram a formação de cubos bem definidos em todos os filmes, morfologia característica dos HCMs, como discutido anteriormente. Ainda, para todos os compósitos nota-se que os cubos se encontram distribuídos acima das folhas de GO e rGO, resultado também esperado uma vez que os cátions metálicos ou as nanopartículas precursoras se localizavam nesta mesma posição. A medida das arestas dos cubos revela um tamanho entre 80 e 90 nm para as amostras de rGO e entre 115 e 130 nm para as amostras de GO.

Resultados e Discussão

FIGURA 52 – Fotografias digitais (a, e, i, m) e imagens de MEV dos compósitos rGO/CuAAP (a-d), rGO/AP (e-h), GO/CuAAP (i-l) e GO/AP (m-p).



A partir de todos estes resultados demonstrou-se o êxito da metodologia proposta para a obtenção de compósitos entre óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e os hexacianometalatos azul da Prússia e seu análogo de cobre.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como foco a preparação de nanocompósitos entre materiais de carbono e hexacianometalatos para aplicação na área de energia, com ênfase na confecção de dispositivos fotovoltaicos. A primeira etapa envolveu a formação de compósitos ternários entre nanotubos de carbono, TiO_2 e azul da Prússia. Os resultados obtidos indicam o sucesso na preparação dos compósitos a partir de cinco diferentes proporções de nanotubo como material de partida. Os materiais foram preparados diretamente na forma de filmes finos, a mais adequada para a utilização em células solares, utilizando o método interfacial líquido/líquido. Medidas de fotocorrente evidenciaram uma geração de cerca de $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ de corrente para o filme NTA 5 utilizando eletrólito aquoso. Este resultado possibilita a construção de células solares sensibilizadas por corante utilizando azul da Prússia como camada fotossensibilizante. Para além disso, utilizar um eletrólito aquoso vai de encontro com os esforços mais recentes da comunidade científica na busca pela confecção de dispositivos que operem inteiramente fora do meio orgânico, reduzindo a toxicidade e aumentando a vida útil.

A avaliação da performance do dispositivo, incluindo a determinação da eficiência (η , %), potência máxima gerada ($P_{\text{máx}}$), corrente de curto-circuito (I_{cc} , mA cm^{-2}) e demais parâmetros não foi realizada até o momento devido a questões técnicas, estando o equipamento necessário fora de operação, e será realizada tão cedo quanto possível. Uma vez testado o dispositivo com os compósitos e contra eletrodo aqui descritos, pode-se expandir o estudo para outros eletrólitos, contra eletrodos e diferentes HCMs como fotossensibilizante, no intuito de encontrar a configuração que apresente a maior eficiência de conversão.

Foram preparados, ainda, nanocompósitos entre óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e azul da Prússia e o análogo de cobre. Estes materiais foram preparados utilizando uma metodologia inovadora, em que filmes finos de GO foram obtidos através do método interfacial líquido/líquido e imersos em soluções aquosas dos cátions Fe^{3+} e Cu^{2+} . Esta simples imersão promoveu a inserção dos cátions na estrutura do GO, através de um mecanismo de abertura dos anéis epóxido presentes. Estes filmes foram utilizados como precursores para a obtenção de quatro compósitos distintos: GO/AP, GO/CuAAP, rGO/AP e rGO/CuAAP. Os dados obtidos indicam que o compósito rGO/CuAAP pode conter uma mistura entre CuAAP e AP ou apresentar uma

Considerações finais

estrutura mista devido a presença de mais de uma espécie de cobre no material precursor (rGO/Cu).

Como demonstrado por uma compilação de diferentes técnicas, a metodologia proposta se provou efetiva, simples e reprodutível. Todas as amostras foram obtidas na forma de filmes finos transparentes, com alta homogeneidade e área eletroativa, apresentando potencial para aplicação em baterias, catalisadores, sensores, dentre outros. Para estes materiais, o próximo passo é expandir a caracterização eletroquímica, a fim de verificar sua estabilidade e em qual das aplicações mais se enquadram. Dessa forma, esse trabalho mostra a versatilidade que tem os compósitos entre materiais de carbono e hexacianometalatos, podendo ser utilizados nas mais diversas áreas.

Como conclusão pessoal, gosto de pensar nesta dissertação como mais um pequeno passo em direção a um mundo sustentável, que permita a sobrevivência do ser humano, mas, muito mais importante, do planeta Terra e toda sua biodiversidade. Para além da conscientização popular e ações governamentais, a ciência e nós, cientistas, desempenhamos um papel primordial no combate às mudanças climáticas, uma vez que sem a ciência não haverá desenvolvimento tecnológico no âmbito da energia renovável capaz de suprir nossa demanda em tempo hábil para salvar o planeta.

REFERÊNCIAS

- [1] World Population Prospects 2019 Highlights. **United Nations** 2019.
- [2] Basic research needs for solar energy utilization. **Rep. Basic Energy Sci. Work. Sol. Energy Util.** 2005.
- [3] SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. **Mater. Sci. Appl.** 06, 1145–1155, 2015.
- [4] ROSER, M.; RITCHIE, H.; ORTIZ-OSPINA, E. Future Population Growth. *Our World in Data*. Disponível em: <https://ourworldindata.org/world-population-growth#citation>. Acesso em: 01/03/2021.
- [5] Electricity Information: Overview, IEA Statistics, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview>. Acesso em: 01/03/2021.
- [6] Edison's Lightbulb. Disponível em: <https://www.fi.edu/history-resources/edisons-lightbulb#:~:text=By January 1879%2C at his,for a few short hours>. Acesso em: 02/03/2021.
- [7] WILBERFORCE, T. *et al.* Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars. **Int. J. Hydrogen Energy** 42, 25695–25734, 2017.
- [8] HELIOGEN. Replacing Fuels with Sunlight, 2020. Disponível em: <https://heliogen.com/>. Acesso em: 02/03/2021.
- [9] Global Energy Review 2019. **International Energy Agency** 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019>. Acesso em: 02/03/2021.
- [10] World gross electricity production by source, 2018. **International Energy Agency**. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-gross-electricity-production-by-source-2018>. Acesso em: 02/03/2021.
- [11] SENEVIRATNE, S. I. *et al.* The many possible climates from the Paris Agreement's aim of 1.5 °C warming. **Nature** 558, 41–49, 2018.
- [12] Surface Temperature Analysis, **NASA**. Disponível em: https://data.giss.nasa.gov/gistemp/maps/index_v4.html. Acesso em: 05/03/2021.

Referências

- [13] E.I. MEADOWS, D.H. GOLDSMITH, D. M. Limits to growth. **Club Rome**, 1972.
- [14] World Energy Outlook 2020 - Summary. **International Energy Agency** 1–25, 2020. Disponível em: www.iea.org/weo%0Ahttps://www.iea.org/events/world-energy-outlook-2020. Acesso em 03/03/2021.
- [15] International Renewable Energy Agency. 1–6, Disponível em: <https://www.irena.org/> Acesso em: 25/03/2021.
- [16] Renewables 2020 Global Status Report, 2020.
- [17] Brasil alcança 170 mil megawatts de. **ANEEL**, 1–4, 2020.
- [18] MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. **Sci. Adv.** 2, 1–7, 2016.
- [19] ERCIN, A. E.; HOEKSTRA, A. Y. Water footprint scenarios for 2050 : A global analysis. **Environ. Int.** 64, 71–82, 2014.
- [20] Renewables 2021 Global Status Report. 2021.
- [21] Aneel ultrapassa meta de expansão da geração de energia em 2020. 3–6, 2021. Disponível em: https://www.aneel.gov.br/sala-de-imprensa-exibicao/-/asset_publisher/XGPXSqdMFHrE/content/aneel-ultrapassa-em-mais-de-800-mw-a-meta-de-expansao-da-geracao-em-2020/656877?inheritRedirect=false. Acesso em: 03/03/2021.
- [22] WÜRFEL, P. Physics of Solar Cells - From Principles to New Concepts. **Wiley-vch**, 2005.
- [23] SHARMA, K.; SHARMA, V.; SHARMA, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. **Nanoscale Res. Lett.** 13, 2018.
- [24] SZE, S. M.; NG, K. K. Physics of Semiconductor Devices. **Wiley - Interscience** 2007.
- [25] BECQUEREL, E. Memoire sur les effects electriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes Rendus L'Academie des Sci.** 9, 561–567, 1839.
- [26] POLMAN, A.; KNIGHT, M.; GARNETT, E. C.; EHRLER, B.; SINKE, W. C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science.** 352, aad4424, 2016.

Referências

-
- [27] DIMROTH, F. *et al.* Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7 % efficiency. **Prog. Photovolt Res. Appl.** 277–282, 2014.
 - [28] HISHIKAWA, Y. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 53). **Prog. Photovoltaics Res. Appl.** 2, 3–12, 2019.
 - [29] NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart.pdf. **Nrel.** 1, 2019.
 - [30] O'REGAN, B., GRÄTZEL, M. A. Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature** 353, 737–740, 1991.
 - [31] IFTIKHAR, H.; SONAI, G. G.; HASHMI, S. G.; NOGUEIRA, A. F.; LUND, P. D. Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells. **Materials (Basel)**. 12, 2019.
 - [32] HUSMANN, S. Dispositivos de geração e armazenamento de energia baseados em nanocompósitos entre nanotubos de carbono e análogos do azul da prússia. *Curitiba: Universidade Federal do Paraná* (2018).
 - [33] JUNG, H. S.; PARK, N. G. Perovskite solar cells: From materials to devices. **Small** 11, 10–25, 2015.
 - [34] PARK, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. **Mater. Today** 18, 65–72, 2015.
 - [35] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **J. Am. Chem. Soc.** 131, 6050–6051, 2009.
 - [36] SHERAHILO, T. Oxford PV perovskite solar cell achieves 28% efficiency. **Oxford PV, The Perovskite Company**. Disponível em: <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-perovskite-solar-cell-achieves-28-efficiency> (2018). Acesso em: 10/12/2020.
 - [37] CHIANG, C. H.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; WU, C. G. The synergistic effect of H₂O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells. **Energy Environ. Sci.** 10, 808–817, 2017.
 - [38] RICHHARIYA, G.; KUMAR, A.; TEKASAKUL, P.; GUPTA, B. Natural dyes for dye

Referências

- sensitized solar cell: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 69, 705–718, 2017.
- [39] DAS, S. K.; GANGULI, S.; KABIR, H.; KHANDAKER, J. I.; AHMED, F. Performance of Natural Dyes in Dye-Sensitized Solar Cell as Photosensitizer. **Trans. Electr. Electron. Mater.** 21, 105–116, 2020.
- [40] AFTABUZZAMAN, M.; LU, C.; KIM, H. K. Recent progress on nanostructured carbon-based counter/back electrodes for high-performance dye-sensitized and perovskite solar cells. **Nanoscale** 12, 17590–17648, 2020.
- [41] WU, J. *et al.* Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. **Chem. Soc. Rev.** 46, 5975–6023, 2017.
- [42] MIETTUNEN, K.; HALME, J.; LUND, P. Metallic and plastic dye solar cells. **WIREs Energy Environ.** 2, 104–120, 2013.
- [43] BELLA, F.; GERBALDI, C.; BAROLO, C.; GRÄTZEL, M. Aqueous dye-sensitized solar cells. **Chem. Soc. Rev.** 44, 3431–3473, 2015.
- [44] HUSMANN, S.; LIMA, L. F.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A. J. G. Photoanode for Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells based on a Novel Multicomponent Thin Film. **ChemSusChem** 11, 1238–1245, 2018.
- [45] DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled prussian blue/polymer nanocomposites. **Adv. Funct. Mater.** 14, 224–232, 2004.
- [46] PAOLELLA, A. *et al.* A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives. **J. Mater. Chem. A** 5, 18919–18932, 2017.
- [47] OJWANG, D. O. *et al.* Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate. **Inorg. Chem.** 55, 5924–5934, 2016.
- [48] ISFAHANI, V. B.; MEMARIAN, N.; DIZAJI, H. R.; ARAB, A.; SILVA, M. M. The physical and electrochromic properties of Prussian Blue thin films electrodeposited on ITO electrodes. **Electrochim. Acta** 304, 282–291, 2019.
- [49] KUO, T. H.; HSU, C. Y.; LEE, K. M.; HO, K. C. All-solid-state electrochromic

Referências

-
- device based on poly(butyl viologen), Prussian blue, and succinonitrile. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 93, 1755–1760, 2009.
- [50] SINGH, B.; INDRA, A. Prussian blue- and Prussian blue analogue-derived materials: progress and prospects for electrochemical energy conversion. **Mater. Today Energy** 16, 100404, 2020.
- [51] HURLBUTT, K.; WHEELER, S.; CAPONE, I.; PASTA, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. **Joule** 2, 1950–1960, 2018.
- [52] JASSAL, V.; SHANKER, U.; SHANKAR, S. Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review. **J. Environ. Anal. Chem.** 02, 1–14, 2015.
- [53] RUTKOWSKA, I. A. *et al.* Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells. **J. Solid State Electrochem.** 15, 2545–2552, 2011.
- [54] ZHANG, J.; WU, W.; ZHANG, C.; REN, Z.; QIAN, X. Prussian-blue analog-derived Co₃S₄/MoS₂ porous nanocubes as enhanced Pt-free electrode catalysts for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Appl. Surf. Sci.** 484, 1111–1117, 2019.
- [55] WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nat. Commun.** 2, 2–6, 2011.
- [56] DU, G.; PANG, H. Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries. **Energy Storage Mater.** 36, 387–408, 2021.
- [57] XIE, B. *et al.* An interface-reinforced rhombohedral Prussian blue analogue in semi-solid state electrolyte for sodium-ion battery. **Energy Storage Mater.** 36, 99–107, 2021.
- [58] JIANG, W. *et al.* Potassium ions stabilized hollow Mn-based prussian blue analogue nanocubes as cathode for high performance sodium ions battery. **Int. J. Hydrogen Energy** 46, 4252–4258, 2021.
- [59] SONG, C. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Prussian blue analogs derived Fe-Ni-P@nitrogen-doped carbon composites as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries. **J. Colloid Interface Sci.** 595, 51–58, 2021.

Referências

-
- [60] MA, L. *et al.* Accommodating diverse ions in Prussian blue analogs frameworks for rechargeable batteries: The electrochemical redox reactions. **Nano Energy** 81, 105632, 2021.
 - [61] CHEN, J. *et al.* Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion. **Energy Storage Mater.** 25, 585–612, 2020.
 - [62] WANG, B. *et al.* Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **iScience** 3, 110–133, 2018.
 - [63] KJELDGAARD, S. *et al.* Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. **R. Soc. Open Sci.** 8, 2021.
 - [64] ROCHA, R. G. *et al.* Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide. **Talanta** 219, 121289, 2020.
 - [65] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chem. - A Eur. J.** 22, 6643–6653, 2016.
 - [66] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature** 318, 162, 1985.
 - [67] IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature** 354, 56–58, 1991.
 - [68] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V; JIANG, D. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science** 306, 666–669, 2004.
 - [69] CHOUDHARY, N.; HWANG, S.; CHOI, W. Carbon Nanomaterials: A Review. **Handbook of Nanomaterials Properties**, 2014.
 - [70] LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science** 321, 385–388, 2008.
 - [71] CHEN, S. *et al.* Thermal conductivity of isotopically modified graphene. **Nat. Mater.** 11, 203–207, 2012.
 - [72] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Quim. Nova** 36, 1533–1539,

-
- 2013.
- [73] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals** 11–19, 2009.
 - [74] BHUYAN, M. S. A.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. M.; BIPASHA, F. A.; HOSSAIN, S. S. Synthesis of graphene. **Int. Nano Lett.** 6, 65–83, 2016.
 - [75] XU, S.; ZHANG, L.; WANG, B.; RUOFF, R. S. Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. **Cell Reports Phys. Sci.** 2, 100372, 2021.
 - [76] PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nat. Nanotechnol.** 4, 217–224, 2009.
 - [77] LOPES, L. C. *et al.* Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chem. Sci.** 9, 7297–7303, 2018.
 - [78] KIM, J. *et al.* Graphene oxide sheets at interfaces. **J. Am. Chem. Soc.** 132, 8180–8186, 2010.
 - [79] KHOLMANOV, I. N. *et al.* Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes. **ACS Nano** 7, 1811–1816, 2013.
 - [80] PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon N. Y.** 50, 3210–3228, 2012.
 - [81] BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. **Adv. Mater.** 23, 1089–1115, 2011.
 - [82] ANANTRAM, M. P.; LÉONARD, F. Physics of carbon nanotube electronic devices. **Reports Prog. Phys.** 69, 507–561, 2006.
 - [83] ZHAO, W. S. *et al.* Mini-review: Modeling and performance analysis of nanocarbon interconnects. **Appl. Sci.** 9, 2019.
 - [84] RAJESH JESUDOSS HYNES, N. *et al.* Synthesis, properties, and characterization of carbon nanotube-reinforced metal matrix composites. **Nanocarbon and its Composites: Preparation, Properties and Applications**, Elsevier Ltda, 2018.
 - [85] TAKAKURA, A. *et al.* Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. **Nat. Commun.** 10, 1–7, 2019.

Referências

- [86] EBBESEN, T. W. *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature** 382, 54–56, 1996.
- [87] PRASEK, J. *et al.* Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. **J. Mater. Chem.** 21, 15872–15884, 2011.
- [88] SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A. J. G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chem. Phys. Lett.** 381, 541–548, 2003.
- [89] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon N. Y.** 33, 883–891, 1995.
- [90] HODGE, S. A.; BAYAZIT, M. K.; COLEMAN, K. S.; SHAFFER, M. S. P. Unweaving the rainbow: A review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. **Chem. Soc. Rev.** 41, 4409–4429, 2012.
- [91] NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/prussian blue electrode and its utilization as a highly sensitive H₂O₂ amperometric sensor. **Adv. Funct. Mater.** 19, 3980–3986, 2009.
- [92] AL-MARZOUKI, F. M.; ABDALLA, S.; AL-AMEER, S. Dye Sensitized Solar Cells with Low Cost Carbon Nanotubes Electrodes. **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2016, 2016.
- [93] DRYGAŁA, A. *et al.* Carbon nanotubes counter electrode for dye-sensitized solar cells application. **Arch. Metall. Mater.** 61, 803–806, 2016.
- [94] YILMAZ, M. *et al.* Dye-sensitized solar cells using carbon nanotube-based counter electrodes in planar and micro-array patterned configurations. **J. Renew. Sustain. Energy** 10, 2018.
- [95] LEE, T. Y.; ALEGAONKAR, P. S.; YOO, J. B. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes. **Thin Solid Films** 515, 5131–5135, 2007.
- [96] MAHALINGAM, S.; ABDULLAH, H.; MANAP, A. Carbon nanotubes influenced indium oxide as photoanode for dye-sensitized solar cell. **J. Mech. Sci. Technol.** 34, 1887–1891, 2020.

Referências

-
- [97] SAKALI, S. M.; KHANMIRZAEI, M. H.; LU, S. C.; RAMESH, S.; RAMESH, K. Investigation on gel polymer electrolyte-based dye-sensitized solar cells using carbon nanotube. **Ionics (Kiel)**. 25, 319–325, 2019.
 - [98] NOTARIANNI, M.; LIU, J.; VERNON, K.; MOTTA, N. Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage. **Beilstein J. Nanotechnol.** 7, 149–196, 2016.
 - [99] ALAM, A.; ZHANG, Y.; KUAN, H. C.; LEE, S. H.; MA, J. Polymer composite hydrogels containing carbon nanomaterials—Morphology and mechanical and functional performance. **Prog. Polym. Sci.** 77, 1–18, 2018.
 - [100] JI, C. *et al.* Facile preparation and excellent microwave absorption properties of cobalt-iron/porous carbon composite materials. **J. Magn. Magn. Mater.** 527, 167776, 2021.
 - [101] DASH, T.; KATIKA, A. K.; BIHARI PALEI, B.; PRAKASH DHAL, J.; KUMAR ROUT, T. Preparation of iron oxide-graphene oxide composites and their characterizations. **Mater. Today Proc.** 44, 4657-4660, 2021.
 - [102] HUSMANN, S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors Actuators, B Chem.** 192, 782–790, 2014.
 - [103] NOSSOL, E.; GORGATTI ZARBIN, A. J. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: Preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **J. Mater. Chem.** 22, 1824–1833, 2012.
 - [104] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: Preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. **Dalt. Trans.** 44, 5985–5995, 2015.
 - [105] NOSSOL, E.; SOUZA, V. H. R.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. **J. Colloid Interface Sci.** 478, 107–116, 2016.
 - [106] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in

- aqueous metal-ions batteries. **Electrochim. Acta** 283, 1339–1350, 2018.
- [107] SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: combining materials and properties. **J. Solid State Electrochem.** 22, 2003–2012, 2018.
- [108] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G.; DRYFE, R. A. W. High-performance aqueous rechargeable potassium batteries prepared via interfacial synthesis of a Prussian blue-carbon nanotube composite. **Electrochim. Acta** 349, 136243, 2020.
- [109] LOPES, L. C.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Chemically synthesized graphene as a precursor to Prussian blue-based nanocomposite: A multifunctional material for transparent aqueous K-ion battery or electrochromic device. **Electrochim. Acta** 345, 136199, 2020.
- [110] ZHUO, W. *et al.* Improving rechargeability of Prussian blue cathode by graphene as conductive agent for sodium ion batteries. **Surfaces and Interfaces** 23, 100911, 2021.
- [111] KOMKOVA, M. A.; PASQUARELLI, A.; ANDREEV, E. A.; GALUSHIN, A. A.; KARYAKIN, A. A. Prussian Blue modified boron-doped diamond interfaces for advanced H₂O₂ electrochemical sensors. **Electrochim. Acta** 339, 135924, 2020.
- [112] LI, X.; CHU, J.; CHENG, Y.; YANG, F.; XIONG, S. Novel prussian blue@Carbon-dots hybrid thin film: The impact of carbon-dots on material structure and electrochromic performance. **Electrochim. Acta** 355, 136659, 2020.
- [113] RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Graphene/copper oxide nanoparticles thin films as precursor for graphene/copper hexacyanoferrate nanocomposites. **Appl. Surf. Sci.** 515, 146000, 2020.
- [114] AMIROV, R. R.; SHAYIMOVA, J.; NASIROVA, Z.; SOLODOV, A.; DIMIEV, A. M. Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 20, 2320–2329, 2018.
- [115] AMIROV, R. R.; SHAYIMOVA, J.; NASIROVA, Z.; DIMIEV, A. M. Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations. **Carbon N. Y.** 116, 356–365, 2017.

Referências

-
- [116] YANG, K.; CHEN, B.; ZHU, X.; XING, B. Aggregation, Adsorption, and Morphological Transformation of Graphene Oxide in Aqueous Solutions Containing Different Metal Cations. **Environ. Sci. Technol.** 50, 11066–11075, 2016.
 - [117] ROSILLO-LOPEZ, M.; SALZMANN, C. G. Highly efficient heavy-metal extraction from water with carboxylated graphene nanoflakes. **RSC Adv.** 8, 11043–11050, 2018.
 - [118] CHING, K.; LIAN, B.; LESLIE, G.; CHEN, X.; ZHAO, C. Metal-cation-modified graphene oxide membranes for water permeation. **Carbon N. Y.** 170, 646–657, 2020.
 - [119] LAURE, I. L.; TKACHEV, S. V.; BUSLAEVA, E. Y.; FATUSHINA, E. V.; GUBIN, S. P. The coordination chemistry of graphene oxide: Interactions with metal ions in water. **Russ. J. Coord. Chem. Khimiya** 39, 487–492, 2013.
 - [120] ZHANG, Y. *et al.* An ultra-high ion selective hybrid proton exchange membrane incorporated with zwitterion-decorated graphene oxide for vanadium redox flow batteries. **J. Mater. Chem. A** 7, 12669–12680, 2019.
 - [121] ALABI, A. *et al.* Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane. **J. Memb. Sci.** 594, 117457, 2020.
 - [122] PAN, L.; WANG, Z.; YANG, Q.; HUANG, R. Efficient removal of lead, copper and cadmium ions from water by a porous calcium alginate/graphene oxide composite aerogel. **Nanomaterials** 8, 957, 2018.
 - [123] ALABI, A. *et al.* Graphene-PSS/l-DOPA nanocomposite cation exchange membranes for electrodialysis desalination. **Environ. Sci. Nano** 7, 3108–3123, 2020.
 - [124] DING, Z. *et al.* Significantly improved stability of hybrid capacitive deionization using nickel hexacyanoferrate/reduced graphene oxide cathode at low voltage operation. **Desalination** 468, 114078, 2019.
 - [125] ECKERTOVÁ, L. Physics of thin films, 1977.
 - [126] JILANI, A.; ABDEL-WAHAB, M. S.; HAMMAD, A. H. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. in **Modern Technologies for Creating**

-
- the Thin-film Systems and Coatings**, 2017.
- [127] SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chem. Mater.** 22, 5222–5234, 2010.
- [128] SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Prog. Mater. Sci.** 56, 1178–1271, 2011.
- [129] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.** 80, 1339, 1958.
- [130] MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite | Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Quim. Nova** 37, 1639–1645, 2014.
- [131] SALVATIERRA, R. V. Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. *Curitiba: Universidade Federal do Paraná* (2014).
- [132] LI, Y.; WANG, Z.; ZHAO, H.; YANG, M. Composite of TiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes loaded on poly(methyl methacrylate) nanofibers: Preparation and photocatalytic performance. **Synth. Met.** 269, 116529, 2020.
- [133] AHMAD, A.; RAZALI, M. H.; MAMAT, M.; MEHAMOD, F. S. B.; ANUAR MAT AMIN, K. Adsorption of methyl orange by synthesized and functionalized-CNTs with 3-aminopropyltriethoxysilane loaded TiO₂ nanocomposites. **Chemosphere** 168, 474–482, 2017.
- [134] AWFA, D.; ATEIA, M.; FUJII, M.; YOSHIMURA, C. Novel Magnetic Carbon Nanotube-TiO₂ Composites for Solar Light Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in the Presence of Natural Organic Matter. **J. Water Process Eng.** 31, 100836, 2019.
- [135] HUSMANN, S.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. A multi-technique approach towards the mechanistic investigation of the electrodeposition of Prussian blue over

-
- carbon nanotubes film. **Electrochim. Acta** 312, 380–391, 2019.
- [136] ITAYA, K.; UCHIDA, I. Nature of Intervalence Charge-Transfer Bands in Prussian Blues. **Inorg. Chem.** 25, 389–392, 1986.
- [137] CRUMBLIS, A. L.; LUG, P. S.; MOROSOFF, N. Alkali metal cation effects in a prussian blue surface-modified electrode. **Inorg. Chem.** 23, 4701–4708, 1984.
- [138] ITAYA, K.; SHIBAYAMA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device. **J. Appl. Phys.** 53, 804–805, 1982.
- [139] MEHMOOD, U.; RAHMAN, S. U.; HARRABI, K.; HUSSEIN, I. A.; REDDY, B. V. S. Recent advances in dye sensitized solar cells. **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2014, 12, 2014.
- [140] CHEUNG, W. *et al.* π -Plasmon absorption of carbon nanotubes for the selective and sensitive detection of Fe^{3+} ions. **Chem. Sci.** 7, 5192–5199, 2016.
- [141] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chem. Rev.** 107, 2891–2959, 2007.
- [142] SAKAI, N.; EBINA, Y.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies. **J. Am. Chem. Soc.** 126, 5851–5858, 2004.
- [143] ROGERS, D. M.; JOHANSSON, J. O. Metal-to-metal charge-transfer transitions in Prussian blue hexacyanochromate analogues. **Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.** 227, 28–38, 2018.
- [144] HEGNER, F. S.; RAMO, J. A Database of the Structural and Electronic Properties of Prussian Blue , Prussian White , and Berlin Green Compounds through Density Functional Theory. **Inorg. Chem.** 55, 12851–12862, 2016.
- [145] HUSAIN, A. A. F.; HASAN, W. Z. W.; SHAFIE, S.; HAMIDON, M. N.; PANDEY, S. S. A review of transparent solar photovoltaic technologies. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 94, 779–791, 2018.
- [146] LEE, K. *et al.* The Development of Transparent Photovoltaics. **Cell Reports Phys. Sci.** 1, 100143, 2020.

Referências

-
- [147] ZHANG, H. BIN; LIN, G. D.; ZHOU, Z. H.; DONG, X.; CHEN, T. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system. **Carbon N. Y.** 40, 2429–2436, 2002.
 - [148] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Phys. Rep.** 409, 47–99, 2005.
 - [149] BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. **J. Solid State Chem.** 42, 276–282, 1982.
 - [150] MORETTI, G.; GERVAIS, C. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue. **J. Raman Spectrosc.** 49, 1198–1204, 2018.
 - [151] JEONG, Y.; KIM, J.; LEE, G. W. Optimizing functionalization of multiwalled carbon nanotubes using sodium lignosulfonate. **Colloid Polym. Sci.** 288, 1–6, 2010.
 - [152] PIANASSOLA, M.; TRAVESSA, D. N. Production of TiO₂ Coated Multiwall Carbon Nanotubes by the Sol-Gel Technique. **Materials Research** 20, 96–103, 2017.
 - [153] FORMENT-ALIAGA, A. *et al.* Strong p-type doping of individual carbon nanotubes by prussian blue functionalization. **Small** 4, 1671–1675, 2008.
 - [154] MO, S. DI; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Phys. Rev. B** 51, 13023–13032, 1995.
 - [155] JIA, J.; YAMAMOTO, H.; OKAJIMA, T.; SHIGESATO, Y. On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO₂ Thin Films. **Nanoscale Res. Lett.** 11, 2016.
 - [156] IJADPANAHI-SARAVY, H.; SAFARI, M.; KHODADADI-DARBAN, A.; REZAEI, A. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater. **Anal. Lett.** 47, 1772–1782, 2014.
 - [157] PARK, N. G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells. **J. Phys. Chem. B** 104, 8989–8994, 2000.
 - [158] PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Phys. Rev.** 56, 978–982, 1939.

Referências

-
- [159] THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. **Nat. Sci.** 42, 357–361, 2008.
- [160] DAS, R.; HAMID, S.; ALI, M.; RAMAKRISHNA, S.; YONGZHI, W. Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. **Curr. Nanosci.** 11, 23–35, 2014.
- [161] SILVA, V. A. DA; REZENDE, M. C. Effect of the Morphology and Structure on the Microwave Absorbing Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Filled Epoxy Resin Nanocomposites. **Mater. Res.** 21, 2018.
- [162] ALEXANDRESCU, R. *et al.* Direct production of a novel iron-based nanocomposite from the laser pyrolysis of Fe(CO)₅/MMA mixtures: Structural and sensing properties. **J. Nanomater.** 2010, 2010.
- [163] MEI, B. A.; MUNTESHARI, O.; LAU, J.; DUNN, B.; PILON, L. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. **J. Phys. Chem. C** 122, 194–206, 2018.
- [164] NOORI, A.; EL-KADY, M. F.; RAHMANIFAR, M. S.; KANER, R. B.; MOUSAVI, M. F. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. **Chem. Soc. Rev.** 48, 1272–1341, 2019.
- [165] GROWCOCK, F. B.; JASINSKI, R. J. Impedance Spectroscopy. 1989.
- [166] ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂ -based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Appl. Surf. Sci.** 387, 183–189, 2016.
- [167] VALIŪNIENĖ, A.; REKERTAITĖ, A. I.; RAMANAVIČIENĖ, A.; MIKOLIŪNAITĖ, L.; RAMANAVIČIUS, A. Fast Fourier transformation electrochemical impedance spectroscopy for the investigation of inactivation of glucose biosensor based on graphite electrode modified by Prussian blue, polypyrrole and glucose oxidase. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 532, 165–171, 2017.
- [168] SONG, L. *et al.* Flexible carbon nanotubes/TiO₂/C nanofibrous film as counter electrode of flexible quasi-solid dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films** 711, 2020.
- [169] LUPU, S. Electrochemical impedance measurements on Prussian Blue films

Referências

- deposited on platinum electrodes. **UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.** 73, 85–96, 2011.
- [170] GARCÍA-JAREÑO, J. J.; NAVARRO, J. J.; ROIG, A. F.; SCHOLL, H.; VICENTE, F. Impedance analysis of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes. **Electrochim. Acta** 40, 1113–1119, 1995.
- [171] CANESTRARO, C. D.; SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, A. J. G.; DA LUZ, M. G. E.; ROMAN, L. S. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Appl. Surf. Sci.** 252, 5575–5578, 2006.
- [172] RASHID, N. M.; KISHI, N.; SOGA, T. Effects of nanostructures on iron oxide based dye sensitized solar cells fabricated on iron foils. **Mater. Res. Bull.** 77, 126–130, 2016.
- [173] WU, J. BIN; LIN, M. L.; CONG, X.; LIU, H. N.; TAN, P. H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chem. Soc. Rev.** 47, 1822–1873, 2018.
- [174] SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline-A novel polymeric material. **Talanta** 38, 815–837, 1991.
- [175] SCOTTO, J.; FLORIT, M. I.; POSADAS, D. About the species formed during the electrochemical half oxidation of polyaniline: Polaron-bipolaron equilibrium. **Electrochim. Acta** 268, 187–194, 2018.
- [176] ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polym. Degrad. Stab.** 93, 2147–2157, 2008.
- [177] MAŽEIKIENE, R.; TOMKUTE, V.; KUODIS, Z.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vib. Spectrosc.** 44, 201–208, 2007.
- [178] KOKAL, R. K. *et al.* Low cost ‘green’ dye sensitized solar cells based on New Fuchsin dye with aqueous electrolyte and platinum-free counter electrodes. **Sol. Energy** 188, 913–923, 2019.
- [179] STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon N. Y.** 45, 1558–1565, 2007.

Referências

- [180] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon N. Y.** 64, 225–229, 2013.
- [181] ACIK, M. *et al.* The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **J. Phys. Chem. C** 115, 19761–19781, 2011.
- [182] EIGLER, S.; DOTZER, C.; HIRSCH, A.; ENZELBERGER, M.; MÜLLER, P. Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide. **Chem. Mater.** 24, 1276–1282, 2012.
- [183] PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir** 24, 10560–10564, 2008.
- [184] DEMIRCAN, Ç. A.; BOZKAYA, U. Transition Metal Cation- π Interactions: Complexes Formed by Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ Binding with Benzene Molecules. **J. Phys. Chem. A** 121, 6500–6509, 2017.
- [185] LUO, M. F.; FANG, P.; HE, M.; XIE, Y. L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. **J. Mol. Catal. A Chem.** 239, 243–248, 2005.
- [186] NAIR, C. G. R.; MATHEW, S.; NINAN, K. N. Thermoanalytical investigations on kinetics and mechanism of deamination of tris(ethylenediamine)copper(II) sulphate. **J. Therm. Anal.** 37, 2325–2334, 1991.
- [187] MALLIK, M. *et al.* Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles. **J. Alloys Compd.** 829, 154623, 2020.
- [188] OSWALD, H. R.; RELLER, A.; SCHMALLE, H. W.; DUBLER, E. Structure of copper(II) hydroxide, Cu(OH)₂. **Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.** 46, 2279–2284, 1990.
- [189] SOOMRO, R. A. *et al.* Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. **Adv. Mater. Lett.** 5, 191–198, 2014.
- [190] DÜSSEL, H.; DOSTAL, A.; SCHOLZ, F. Hexacyanoferrate-based composite ion-sensitive electrodes for voltammetry. **Fresenius. J. Anal. Chem.** 355, 21–28, 1996.

Referências

-
- [191] CHEN, S. M.; CHAN, C. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes. **J. Electroanal. Chem.** 543, 161–173, 2003.
- [192] PANDEY, P. C.; PANDEY, A. K. Electrochemical sensing of dopamine and pyrogallol on mixedanalogue of Prussian blue nanoparticles modified electrodes Role of transition metal on the electrocatalysis and peroxidase mimetic activity. **Electrochim. Acta** 109, 536–545, 2013.
- [193] KETTLE, S. F. A.; DIANA, E.; MARCHESE, E. M. C.; BOCCALERI, E.; STANGHELLINI, P. L. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: The $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues. **J. Raman Spectrosc.** 42, 2006–2014, 2011.